

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

**POLYMÉRISATION DU NORBORNÈNE POUR LA FORMATION DE
REVÊTEMENTS NANOMÉTRIQUES**

**THÈSE
PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN CHIMIE**

**PAR
BASILE COMMARIEU**

OCTOBRE 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Jérôme Claverie. Dans un premier temps pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire et pour toutes les formidables opportunités qu'il m'a offertes. Je le remercie également pour m'avoir fait confiance et surtout pour m'avoir permis d'acquérir la confiance et la maturité qui seront des qualités indispensables dans ma future carrière professionnelle. Sur le plan scientifique je le remercie pour avoir su répondre précisément/clairement à chacune de mes questions et pour tout le travail que nous avons accompli ensemble. Je suis honoré d'avoir eu la chance de travailler sous sa direction car il a su éveiller ma créativité et m'a appris à travailler efficacement. En plus d'être un scientifique exceptionnel, c'est une personne humainement admirable. Je lui dédie une grande partie de ma future réussite professionnelle.

Je tiens ensuite à remercier Laurence Piché et Jean-Christophe Daigle pour m'avoir intégré à la culture québécoise et pour les nombreuses personnes formidables que j'ai pu rencontrer grâce à eux. Je les remercie également pour les précieux conseils et le temps qu'ils m'ont accordé pour m'aider lors de mes débuts dans le laboratoire. Je suis chanceux d'avoir eu accès à cet enseignement de qualité.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de mon projet de thèse notamment ceux ayant eux la chance de profiter de l'enivrante odeur des norbornènes : Dr. Jonathan Potier, Moubarak Campaore et Sylvain Dessureault. Je ne ferai pas une description de tout ce qu'ils m'ont apporté cela reviendrait à écrire une autre thèse ! C'est avec la plus grande sincérité que je les remercie pour leur aide précieuse, leur implication et pour la motivation qu'ils ont su me donner. Je les remercie également car c'était tout

simplement le fun de travailler avec eux. Ils m'ont appris et donné le goût de travailler en équipe. Donc un énorme merci à vous trois !

Je remercie également Dr. Brian Goodall et Pr. Li Xu pour leur aide scientifique sur mon projet, sans oublier Pr. Per Zetterlund pour m'avoir accueilli durant 6 mois dans son laboratoire en Australie (UNSW).

Merci à toutes les autres personnes qui ont pu m'aider ou me donner des conseils durant mon doctorat (Armand Soldera, Robert Gauvin, Weiheng Zhong, Alexandre Arnold, Jianming Zhang, Mathieu Saulnier).

Je remercie également Luc Arsenault, Gwenaël Chamoulaud, Sonia Lachance, Charlotte de la Chevrotière et Jacqueline H. Tieu car ils sont un exemple d'employés modèles de l'UQAM qui assurent le bon fonctionnement de l'université et qui nous permettent de travailler dans d'excellentes conditions. Je les remercie pour leur dévouement, pour leur efficacité et pour leur gentillesse.

Bien évidemment je n'oublie pas Souryvanh Nirasay alias Soussou ou Sou² pour m'avoir accompagné du début à la fin de mon doctorat. Que c'est agréable d'avoir une collègue comme elle... merci Soussou pour ta bonne humeur et ta gentillesse !

Je remercie également tous les colocs du 3815 rue Saint-Denis, notamment Camille, Pauline, Martin, Manon, Mario, Ines, Solène, Yesica, Jessi, Raphaëlle, Katherine, Biloute, Alix, Raph, Kerstin, Guillaume... pour tous les moments passés ensemble.

Pour finir, je remercie ma famille qui a toujours tout fait pour me permettre d'en arriver là. Mes frères pour leur soutien et mes parents pour avoir comme seul objectif la réussite et le bonheur de mes frères et moi-même.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
TABLE DES MATIÈRES	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xxi
RÉSUMÉ	xxiv
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Généralités.....	1
1.2 Les différents types de polyNBes.....	3
1.2.1 ROMP	3
1.2.2 Ionique et radicalaire:.....	4
1.2.3 Vinylique.....	4
1.3 Polymérisation catalytique des oléfines	7
1.3.1 Catalyseurs Ziegler-Natta : l'avènement des polyoléfines.....	7
1.3.2 Les métallocènes	9
1.3.3 Les métaux de transition « mous » et leurs ligands	11
1.3.4 Conclusion	16
1.4 Polymérisation vinylique du NBE	17
1.4.1 Métaux de transition « durs »:.....	18
1.4.2 Les métaux de transition « mous » :	22
1.4.3 Conclusion	26
1.5 (Co)polymérisation vinylique des NBEs fonctionnalisés	28
1.5.1 Synthèse des NBEs fonctionnalisés	28
1.5.2 Mécanismes de désactivation durant la polymérisation des NBEs fonctionnalisés.....	33
1.5.3 Catalyseurs à base de palladium	38
1.5.4 Catalyseurs à base de nickel :	49

1.6 Les polynorbornènes : comment passer d'une curiosité de laboratoire à un matériau fonctionnel.....	52
1.6.1 Les thermodurcissables.....	53
1.6.2 Dispersion de nanotubes de carbone :.....	55
1.6.3 Les fibres.....	56
1.6.3 Conclusion	58
1.7 Conclusion chapitre I	59
CHAPITRE II	
ARTICLE SCIENTIFIQUE (ARTICLE) : "BYPASSING THE LACK OF REACTIVITY OF ENDO-SUBSTITUTED NORBORNENES WITH THE CATALYTIC RECTIFICATION-INSERTION MECHANISM"	60
2.1 Abstract	61
2.2 Introduction	62
2.3 Results and discussion	64
2.4 Conclusions.....	83
CHAPITRE III	
ARTICLE SCIENTIFIQUE (ARTICLE) : "REDEFINING THE WORLD OF THERMOSET CHEMISTRY WITH GREEN CHEMISTRY".....	85
3.1 Abstract	87
3.2 Introduction	87
3.3 Results and Discussion.....	89
3.4 Conclusions.....	99
CHAPITRE IV	
CONCLUSION ET PERSPECTIVE	100
4.1 Conclusion	100
4.2 Perspectives.....	101
4.2.1 Amélioration des catalyseurs	101
4.2.2 La dispersion des CNTs	102
4.2.3 Développement des thermodurcissables	103
4.2.4 Cristaux photoniques.....	104
APPENDICE A	

SUPPORTING INFORMATION FOR “BYPASSING THE LACK OF REACTIVITY OF ENDO-SUBSTITUTED NORBORNENES WITH THE CATALYTIC RECTIFICATION-INSERTION MECHANISM”	108
--	-----

APPENDICE B

SUPPORTING INFORMATION FOR “REDEFINING THE WORLD OF THERMOSET CHEMISTRY WITH GREEN CHEMISTRY”	179
---	-----

BIBLIOGRAPHIE	234
---------------------	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Influence de l'utilisation du MAO avec le pré-catalyseur 1	26
Tableau 1.2 : Polymérisation de plusieurs NBEs fonctionnalisés contenant différents ratio <i>exo/endo</i> , avec le catalyseur $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$. R représente la fonctionnalité portée par le NBE(OCOR) dans la Fig. 1.30 ⁹⁸	34
Tableau 1.3 : Différence de réactivité entre différents catalyseurs 'nus' et influence du contre ion SbF_6^- et BF_4^-	41
Tableau 1.4 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la taille des groupements fonctionnels portés par les polyNBEs. (polymères décrits Fig. 1.36)...45	45
Tableau 1.5 : Polymérisation des monomères NBE(vinyl) et NBE(CO ₂ Me) avec le catalyseur de Wakatsuki.....	48
Tableau 1.6 : Copolyérisation du NBE avec le NBE(CO ₂ Me) : différence de réactivité entre les isomère <i>exo</i> et <i>endo</i>	50
Table 2.1. Polymerization of NBE(CO ₂ Me) (73% <i>endo</i>) with catalyst 1 : influence of solvent and catalyst loading	66
Table 2.2 Polymerization of NBE(CO ₂ Me) ₂ (<i>c</i> = 4.76 mol L ⁻¹ , <i>T</i> = 70 °C) in nitromethane.....	74
Table 2.3 Rate constants for the copolymerization of <i>exo</i> and <i>endo</i> NBE(CO ₂ Me) ₂ and reactivity ratios, <i>r</i>	78
Table 2.4 Polymerization of functional NBEs (<i>T</i> = 70 °C).....	81
Table 3.1 Main characteristics of the green pNBE-based thermosets as epoxy thermosets	95
Table 3.2 Formation of thermoset fibers by electrospinning	96
Table A.1 Characteristic bond lengths and bond angles for structures 2-H₂O , 3-THF , 2-s , 3-s and 4-s (for the sake of simplicity, the atom numbering used in this table corresponds to the attached scheme, and not to the atom numbering in the X-Ray structures).....	173

Table B.1. Characteristics of the polymer 3 for different catalyst loadings.....	186
Table B.2 Preparation and composition of the thermosets (see note above on the curing rate and on the preparation of solvent-free thermosets).....	201
Table B.3 Tensile test analysis of the thermosets corresponding to entry 6 and 7 in Table B2. For each entry, the results are the average values of 4 dogbones.	217
Table B.4 Reinforcement of bio-based epoxy with polymer 4 and influence on the mechanical properties.....	220
Table B.5 Various CNTs concentration dispersed into a water solution containing the polymer 2	229

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Présentation des trois voies de polymérisation du NBE.....	1
Figure 1.2 : Présentation de différents types de polyNBE commerciaux.	2
Figure 1.3 : Stéréochimie du poly(NBE) ³⁴	6
Figure 1.4 : Représentation du mécanisme de Cossee-Arlman.	9
Figure 1.5 : À gauche: le ferrocène, le plus ancien des métallocènes; à droite: des pré-catalyseurs titanocènes et zirconocènes.....	9
Figure 1.6 : Exemple de catalyseurs métallocènes 1) L'utilisation de ligands plus ou moins volumineux ; 2) Utilisation d'un pont entre les ligands afin de modifier l'espace disponible autour du site actif ; 3) Influence de la symétrie du complexe sur la tacticité des polymères résultants. A gauche, complexe avec plusieurs plans de symétrie (polymère atactique), au centre complexe de symétrie Cs (polymère syndiotactique), à droite complexe de symétrie C ₂ (polymère isotactique). Pour des soucis de clareté, les atomes de chlore ont été omis dans certains complexes.	11
Figure 1.7 : Evolution du catalyseur SHOP. (1) représente le catalyseur SHOP initial produisant seulement des oligomères. (2) représente des dérivés du catalyseurs SHOP capable d'insérer le CO ou des monomères polaires (les fonctionnalités doivent être espacées par au moins 2 méthylènes). Des solvants polaires peuvent être utilisés.....	13
Figure 1.8 : Mécanisme d'insertion de l'éthylène et des acrylates avec le catalyseur diimine de Brookhart ⁵⁰	14
Figure 1.9 : Catalyseurs à base de ligands salicylaldimine N^O développés par Grubbs.....	15
Figure 1.10 : Copolymérisation éthylène/acrylate avec les catalyseurs Pd(P^O).....	16
Figure 1.11 : Mécanisme d'insertion du NBE (selon le modèle de Cossee-Arlman). Insertion en position <i>cis exo</i> du métal sur le monomère défavorable à la β-H élimination.	17

Figure 1.12 : Schéma représentant la structure 2,3-disyndiotactique d'un heptamère de NBE ^{58,59}	18
Figure 1.13 : Influence de l'encombrement stérique autour du site de coordination sur la polymérisation du NBE.	19
Figure 1.14: 1) Catalyseur (<i>t</i> -BuNSiMe ₂ Flu)TiMe ₂ ; 2) Catalyseur avec deux ligands N [^] O; 3) Catalyseur tétradentate.	20
Figure 1.15: Influence de l'incorporation des monomère cycliques sur la T _g des copolymère à base d'éthylène. Valeurs obtenues dans les articles suivants ⁷³⁻⁷⁵	21
Figure 1.16 : Ligands augmentant la solubilité par rapport au catalyseur PdCl ₂	22
Figure 1.17 : Catalyseur [Pd(RCN) ₄][BF ₄] ₂ avec de nombreux ligands utilisés pour la polymérisation du NBE.	23
Figure 1.18 : Latex obtenu via la polymérisation du NBE en émulsion avec le catalyseur PdCl ₂ ⁸³	24
Figure 1.19 : Premier catalyseur à base de nickel capable de polymériser le NBE...	24
Figure 1.20 : Catalyseurs Pd et Ni utilisés dans les trois études ^{61,85,86}	25
Figure 1.21 : Les barres bleues représentent la plage d'activité obtenue pour chaque métal. Adaptation de la publication ¹³ avec des modifications apportées sur les activités pour le palladium et le nickel.....	27
Figure 1.22 : Détails de la synthèse de l'anhydride carbique par réaction de Diels-Alder. Le recouvrement des orbitales du cyclopentadiène et des orbitales des groupements carbonyles conduit à la formation plus rapide (cinétique) de NBE(anhydride) en position <i>endo</i> qu'en <i>exo</i>	29
La réaction de Diels-Alder conduit à un mélange d'isomères <i>endo</i> et <i>exo</i> (Fig 1.22). Le produit <i>endo</i> est le premier produit formé (produit cinétique), et le produit <i>exo</i> est le produit thermodynamique, ce qui implique que le produit <i>endo</i> peut se dissocier pour reformer du DCPD et du diénophile, qui éventuellement reforme le produit <i>exo</i> . Dans des conditions « normales » de synthèse, la forme <i>endo</i> est toujours majoritaire (voir Fig 1.23). Pour la majorité des acrylates, le rapport <i>exo/endo</i> sera autour de 20/80 alors que pour l'anhydride maléique, le rapport sera autour de 2/98 ^{92,93}	29

Figure 1.23 : Synthèse des NBEs fonctionnalisés et représentation de ses formes <i>exo</i> et <i>endo</i>	30
Figure 1.24 : Synthèses de NBEs hautements fonctionnalisés à partir du NBE(anhydride) 100% <i>exo</i>	31
Figure 1.26 : Evolution des masses molaires et de l'indice de polydispersité en fonction de la conversion en NBE polaire 100% <i>exo</i>	35
Figure 1.27 : Insertion en position <i>cis-exo</i> du métal sur le NBE ⁵⁴	35
Figure 1.28 : À gauche : la formation du chélate sur le métal n'est pas possible car le carbonyle en position <i>exo</i> est trop loin du métal; à droite : si l'insertion du NBE fonctionnalisé en position <i>endo</i> se fait en <i>cis-endo</i> alors il y a formation du chélate sur le métal via la coordination avec le carbonyle de la fonctionnalité du NBE.	36
Figure 1.29 : Du fait de son encombrement stérique, la chaîne alkyle gêne l'hybridation sp^3 résultant de l'insertion du métal sur la double liaison d'où la difficulté d'insertion des monomères et donc la diminution d'activité.....	37
Figure 1.30 : Vitesse d'insertion de NBE(CO ₂ Me) <i>exo</i> versus NBE(CO ₂ Me) <i>endo</i> . 38	
Dans les sections suivantes, nous allons faire l'inventaire des catalyseurs qui permettent de polymériser des NBEs fonctionnels.	38
Figure 1.31 : Propriétés thermiques de différents polyNBEs contenant des fonctionnalités plus ou moins encombrantes influençant la T _g	39
Figure 1.32 : Polymérisation successive de deux différents types de NBEs (100% <i>exo</i>) pour former un copolymère à blocs grâce au caractère vivant de la polymérisation.....	39
Figure 1.33 : Equilibre suggéré par Risse de l'échange rapide entre les espèces en solution pour le catalyseur (η^3 -Allyl)palladium(II) activé par un contre ion ¹⁰⁶	40
Figure 1.35 : Analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse mécanique dynamique (DMA) de différents polymères hautements fonctionnalisés contenant des chaînes alkyles pendantes plus ou moins longues ¹¹²	43
Figure 1.36 : Utilisation de substituants encombrés et cycliques afin de modifier les propriétés mécaniques des polyNBEs.	44

Figure 1.37 : À gauche, formation d'un chélate sur le métal. À droite, l'espaceur éloigne les hétéroatomes et empêche la chélation.....	46
Figure 1.38 : Catalyseurs (NHC)Pd(allyl)SbF ₆ utilisés pour la polymérisation de NBEs fonctionnalisés.	46
Figure 1.39 : Catalyseur utilisé par Sen pour la polymérisation vinylique de nombreux NBEs polaires et NBE.	47
Figure 1.40 : Précatalyseur au nickel avec des ligands cyclopentadiényle et le système catalytique 1 et 2.	50
Figure 1.41 : Catalyseur 1 utilisé par Wu ; Catalyseur 2 utilisé par He.....	51
Figure 1.42 : Copolymérisation de NBEs halogénés avec le catalyseur au nickel de Martinez.	52
Figure 2.1 Scope of the rectification-insertion polymerization reaction.....	64
Figure 2.2 (A) Kinetic plot for the polymerization of NBE(CO ₂ Me) ₂ by 1 in nitromethane ([NBE(CO ₂ Me) ₂]/[1] = 100, [NBE(CO ₂ Me) ₂] = 2.4 mol L ⁻¹ , T = 50 °C) and inset: zoom of the <i>endo</i> -NBE(CO ₂ Me) ₂ kinetic plot. (B) Kinetic plot the polymerization of NBE(CO ₂ Me) ₂ by 1 ([NBE(CO ₂ Me) ₂]/[1] = 10, [NBE(CO ₂ Me) ₂] = 0.34 mol L ⁻¹ , T = 25 °C) and insets: zoom of the <i>exo</i> -NBE(CO ₂ Me) ₂ kinetic plot and of the induction period for the <i>endo</i> -NBE(CO ₂ Me) ₂ polymerization. The lines correspond to linear fits.....	67
Figure 2.3 Catalysts 2, 3 and 4 obtained upon single insertion of NBE(CO ₂ Me) ₂ in 1.	69
Figure 2.4 Solid-state structures of catalysts 2s, 3s, 4Ns, 2-H ₂ O and 3-THF. Solvent molecules and SbF ₆ ⁻ anions are omitted for clarity. Compound 2s is a tetrameric macrocycle, 3s and 4Ns are polymeric (monomeric units shown within the ellipse). 70	
Figure 2.5 Reaction of NBE(CO ₂ Me) ₂ (<i>endo</i>) with 2 and 3 to yield 5 and 6 respectively.....	72
Figure 2.6 Reaction of NBE(CO ₂ Me) ₂ with 5 or 6. Only the first insertion is shown for the sake of simplification	76

Figure 2.7 Polymerization of <i>exo</i> -NBE(CO ₂ Me) ₂ (10 eq.) by 6 (experiment B). Left: equivalents of <i>endo</i> and <i>exo</i> monomers vs.time, right: overlay of the ¹ H NMR spectra (olefinic region) vs. time. The olefinic resonance at 6.9–7.1 ppm corresponds to the double bond of the <i>endo</i> monomer which is in rapid exchange between the free form (at 6.29 ppm) and the chelated form (at 7.2 ppm, as seen at <i>t</i> = 0).	77
Figure 2.8 Polymerization via the rectification–insertion mechanism of functional PNBes prepared from respectively <i>endo</i> and <i>exo</i> monomers.....	79
Figure 3.1. Overview of the preparation of the novel thermoset platform using green chemistry principles.	91
Figure 3.2. Pictures of the thermoset fibers obtained after curing (the number corresponds to the experiment in Table 3.2). All pictures were taken by scanning electron microscopy (SEM) except the zoom of picture 4, showing an isolated CNT within the fiber, as observed by transmission electron microscopy (TEM)	97
Figure 4.1 : Influence de la vitesse de rotation en spin-coating sur les nanostructures auto-assemblées lors du dépôt d’une même solution de polyNBE(CO ₂ Me) sur des gaufres de silice.....	106
Figure 4.2 : Influence de la vitesse de rotation en spin-coating sur les nanostructures auto-assemblées lors du dépôt d’une même solution de polyNBE(CO ₂ Me) sur des coupelles d’aluminium.	107
Figure A.1 ¹ H NMR of 2 in CD ₃ NO ₂	125
Figure A.2 COSY of 2 in CD ₃ NO ₂	126
Figure A.3 ¹³ C{ ¹ H} NMR of 2 in CD ₃ NO ₂	127
Figure A.4 DEPT-135 of 2 in CD ₃ NO ₂	128
Figure A.5 HSQC of 2 in CD ₃ NO ₂	129
Figure A.6 ¹ H NMR of 3 in CD ₃ NO ₂	130
Figure A.7 ¹³ C{ ¹ H} NMR of 3 in CD ₃ NO ₂	131
Figure A.8 DEPT135 of 3 in CD ₃ NO ₂	132
Figure A.9 HSQC of 3 in CD ₃ NO ₂	133
Figure A.10 COSY of 3 in CD ₃ NO ₂	134

Figure A.11 ^1H of 4 in CD_3NO_2	135
Figure A.12 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ of 4 in CD_3NO_2	136
Figure A.13 DEPT135 of 4 in CD_3NO_2	137
Figure A.14 HSQC of 4 in CD_3NO_2	138
Figure A.15 COSY of 4 in CD_3NO_2	139
Figure A.16 ^1H NMR of 5 in CD_3NO_2	140
Figure A.17 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ of 5 in CD_3NO_2	141
Figure A.18 DEPT 135 of 5 in CD_3NO_2	142
Figure A.19 HMBC of 5 in CD_3NO_2	143
Figure A.20 COSY of 5 in CD_3NO_2	144
Figure A.21 ^1H of 6 in CD_3NO_2 (impurity: dimethyl fumarate, less than 5%).....	145
Figure A.22 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR of 6 in CD_3NO_2 (impurity: dimethyl fumarate, less than 5%).....	146
Figure A.23 DEPT135 of 6 in CD_3NO_2	147
Figure A.24 HSQC of 6 in CD_3NO_2	148
Figure A.25 COSY of 6 in CD_3NO_2	149
Figure A.26 ^1H NMR spectra of the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% <i>exo</i>) with 2 in CD_3NO_2 . Top: decrease of the <i>exo</i> monomer olefinic resonance at 6.35 ppm, and apparition of the chelated catalyst 5 (not initially present in 2). Center: OCH_3 resonances, indicating the presence of a chelate (protons H_{21}). Bottom, characteristic bridge protons H_{17} of the chelated catalyst 5	150
Figure A.27 (<i>Experiment A</i>) ^1H NMR spectra of the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% <i>endo</i> , 10 eq.) with 6 in CD_3NO_2 . Top: region of the H_2 protons, indicating that both <i>endo</i> and <i>exo</i> monomers are inserted. At the end of the polymerization, the chelate disappears and the last <i>endo</i> monomer is inserted. Center: region of the $\text{C}=\text{C}$ double bonds, showing that only traces of <i>exo</i> monomer are present (less than 1.5% relative to <i>endo</i> monomer). Bottom: increase of the curvature of the baseline with time, indicative of the formation of a polymer (very broad resonance).	151

- Figure A.28** (*Experiment B*) ^1H NMR spectra of the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% *exo*, 10 eq.) with **6** in CD_3NO_2 . Top: region of the H_2 protons. Center: region of the $\text{C}=\text{C}$ double bonds. Bottom: region of the aliphatic protons. . 152
- Figure A.29** (*Experiment C*) ^1H NMR spectrums of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% *endo*, 10 eq.) with **5** in CD_3NO_2 . Top: region of the H_2 protons, showing that the *endo* H_2 appears gradually. Center: region of the $\text{C}=\text{C}$ double bonds. Bottom: region of the aliphatic protons. 153
- Figure A.30** ^1H NMR spectra of catalyst **5** vs time. Top: region of the H_{12} protons and H_2 , showing that the *endo* H_2 and H_{12} gradually appear to the expense of the *exo* H_2 and H_{12} . Center: region of the $\text{C}=\text{C}$ double bonds, showing the rectification of *endo* monomer and the decrease of both monomers concentration. Bottom: region of the aliphatic protons. 154
- Figure A.31** ^1H NMR of catalyst **6** over time, indicating the high stability of the chelate 155
- Figure A.32** ^1H NMR spectra of the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% *exo*, 1 eq.) with **6** in CD_3NO_2 . Top: vinyl region, showing that the *exo* monomer is inserted, but the *endo* chelate is conserved. Bottom. Rapid disappearance of the H_2 proton in **6** to the benefit of H_2 proton in **A**, indicative of the high value of $k_{\text{endo,exo}}$ 156
- Figure A.33** Kinetics plots for the reaction of **5** with *endo*- $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$. A. $[\text{5}] = 0.037 \text{ mol/L}$, $[\text{endo-NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2]/[\text{5}] = 7$, B. $[\text{5}] = 0.041 \text{ mol/L}$, $[\text{endo-NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2]/[\text{1}] = 0.75$ C. $[\text{5}] = 0.031 \text{ mol/L}$, $[\text{endo-NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2]/[\text{5}] = 1$. The value of $k_{\text{exo,endo}}$ was determined by taking the ratio of the slope to the catalyst concentration. 157
- Figure A.34** Kinetics plots for the reaction of **5** with *exo*- $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$. A. $[\text{5}] = 0.038 \text{ mol/L}$, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2]/[\text{5}] = 10$, B. $[\text{5}] = 0.030 \text{ mol/L}$, $[\text{exo-NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2]/[\text{5}] = 3$ The value of $k_{\text{exo,exo}}$ was determined by taking the ratio of the slope to the catalyst concentration. 158
- Figure A.35** Kinetic plot for the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})$ (73% *endo*) at 25 °C and 50 °C by **1** in nitromethane ($[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})]/[\text{1}] = 200$, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] =$

0.47 mol/L). The lines correspond to linear fits. The inset corresponds to a zoom of the kinetics at early times (induction period).....	159
Figure A.36 Kinetic plot for the polymerization of NBE at 25 °C by 1 in the absence of added polymer, and in the presence of PNBE(CO ₂ Me) ₂ (100% <i>exo</i> or 100% <i>endo</i>). Experimental conditions T = 25 °C in deuterated tetrachloroethane, [NBE] = 0.22 mol/L, [NBE]₀/[1] = 2000, when added PNBE(CO ₂ Me) ₂ is present [C=O] / [1] = 220).....	160
Figure A.37 ¹ H NMR of PNBE(CO ₂ Me) ₂ prepared with the <i>exo</i> monomer and PNBE(CO ₂ Me) ₂ prepared with the <i>endo</i> monomer.....	161
Figure A.38 ¹³ C{ ¹ H} NMR of PNBE(CO ₂ Me) ₂ prepared with the <i>exo</i> monomer and PNBE(CO ₂ Me) ₂ prepared with the <i>endo</i> monomer (top) and zoom of the carbonyl region (bottom).....	162
Figure A.39 Zoom of the carbonyl region of the ¹³ C spectrum PNBE(CO ₂ Me) ₂ prepared with the <i>endo</i> monomer and superimposed deconvolution by three peaks.	163
Figure A.40 ¹ H spectrum PNBE(CO ₂ Me) (catalyst loading = 0.5 mol%, prepared with NBE(CO ₂ Me) 75% <i>endo</i> , solvent 1,1,2,2-Tetrachloroethane-d ₂).....	164
Figure A.41 ¹ H spectrum PNBE(CO ₂ H) (catalyst loading = 0.01 mol%, prepared with NBE(CO ₂ H) 75% <i>endo</i> , solvent DMSO-d ₆).	165
Figure A.42 ¹ H spectrum PNBE(CO ₂ Me) ₂ (catalyst loading = 0.01 mol%, prepared with NBE(CO ₂ Me) ₂ 75% <i>endo</i> , solvent chloroform-d).	166
Figure A.43 ¹ H spectrum PNBECH ₂ Br (catalyst loading = 0.2 mol%, prepared with NBECH ₂ Br 86% <i>endo</i> , solvent CDCl ₃).....	167
Figure A.44 ¹ H spectrum PNBE(COOH) ₂ (catalyst loading = 1 mol%, prepared with NBE(COOH) ₂ <i>exo</i> , solvent D ₂ O).....	168
Figure A.45 ¹ H spectrum of PCA (catalyst loading = 0.5 mol%, prepared with CA <i>exo</i> , solvent DMSO d ₆).....	169
Figure A.46 ¹ H spectrum of PNBE(imide) (catalyst loading = 0.1 mol%, prepared with NBE imide 90% <i>exo</i> , solvent CDCl ₃).....	170

Figure A.47 ^1H spectrum PNBE(CHO) (catalyst loading = 0.05 mol%, prepared with NBE(CHO) 80% <i>endo</i> , solvent CDCl_3)	171
Figure A.48 DSC thermograms of the polymers (second heating ramp 50 - 300 $^\circ\text{C}$), showing the absence of T_g . The exothermic transition at 160 $^\circ\text{C}$ for PCH_2OH is not associated with a T_g , as a T_g is expected to be endothermic and the corresponding cooling curve does not show any thermal transition. Putatively, this thermal transition is assigned to an irreversible dehydration reaction. The polymer PNBE(CHO) is not sufficiently stable to be heated up to 300 $^\circ\text{C}$	172
Figure A.49 ORTEP view of 2 - H_2O with 50% probability ellipsoids.....	174
Figure A.50 ORTEP view of 3 -THF with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the SbF_6 anion has been omitted)	175
Figure A.51 ORTEP view of 2s with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the four SbF_6 anions and solvent molecules have been omitted).....	176
Figure A.52 ORTEP view of 3s with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the SbF_6 anion and solvent molecules have been omitted).....	177
Figure A.53 ORTEP view of 4Ns with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the SbF_6 anion and solvent molecules have been omitted).....	178
Figure B.1 Mold used to prepare the DMA samples.....	181
Figure B.2 Mold used to prepare the tensile test samples and corresponding dimensions in millimeters.	182
Figure B.3 ^1H NMR spectrum of NBE(CO_2H) in CDCl_3 before and after purification	184
Figure B.4 Top: ^1H NMR spectrum of 3 (expt A, table B1) solubilized in CDCl_3 ; bottom: ^1H NMR spectrum of 4 obtained by epoxidation of 3 (expt A) solubilized in CDCl_3 . By integration, 95.3% of the double bonds are epoxidized.....	187
Figure B.5 Top: GPC chromatogram of 3 (expt A, table B1); bottom: GPC of chromatogram of 4 obtained by epoxidation of 3 (expt A). Note the absence of low or high molecular weight shoulder indicative of the absence of modification of the polymer backbone.	188

Figure B.6 Top: FTIR(ATR) spectrum of of 3 (expt A, table B1); bottom: FTIR(ATR) spectrum of 4 obtained by epoxidation of 3 (expt A). Note the characteristic peak for the epoxide at 846 cm^{-1}	189
Figure B.7 Top: Thermogram (TGA) of 3 (expt A, table B1); bottom: thermogram of 4 obtained by epoxidation of 3 (expt A).	190
Figure B.8 Top: ^1H NMR spectrum of polyNBE(CO_2H), 1 , dissolved in DMSO- d_6 ; bottom: ^1H NMR spectrum of polymer 2 in D_2O	191
Figure B.9 Top: FTIR(ATR) spectrum of 1 ; bottom: FTIR(ATR) spectrum of 2 ..	192
Figure B.10 Zoom of the FTIR spectra of (from top to bottom): 2 , 2 heated at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 minutes, 1 , diethanol amine.....	193
Figure B.11 TGA thermogram of 1 (dashed curve) and 2 (plain curve).....	194
Figure B.12 Thermogram and analysis MS peaks for the volatile compounds of polymer 2 . The main fragment detected in MS is a $m/z = 18$ (water).	195
Figure B.13 Top: ^1H NMR (in CDCl_3) of polymer 3 obtained with $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2/\text{AgSbF}_6$ (monomer / catalyst = 1600 /1, solvent = nitromethane, $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ 2 hours, yield = 72%). Bottom: ^1H NMR (CDCl_3) of the same polymer epoxidized. Note the low integral value for the pendant double bonds (compared to Figure B4).	196
Figure B.14 ^1H NMR spectrum (in CDCl_3) of polymer 3 obtained with $\text{NiCl}_2/\text{AgSbF}_6$ (monomer / catalyst = 750 /1, solvent = chlorobenzene / nitromethane, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ 10 hours, yield = 60%). Note the low integral value for the pendant double bonds (compared to Figure B4).....	197
Figure B.15 Top: ^1H NMR spectrum (in CDCl_3) of a copolymer NBE(vinyl)/NBE Bottom: ^1H NMR (CDCl_3) of the same polymer epoxidized.....	199
Figure B.16 DMTA analysis of sample 1 (Table B2): Polymer 1 / GDE (67/33 mol%). The $\tan \delta$ peak at $90\text{ }^\circ\text{C}$ corresponds to a β relaxation.	203

Figure B.17 FTIR spectra of top: polymer 1, middle: GDE, bottom: thermoset sample 1 (Table B2): Polymer 1/ GDE (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.	204
Figure B.18 DMTA analysis of sample 2 (Table B2): Polymer 1/ BDE (67/33 mol%). The $\tan \delta$ peak at 82 °C corresponds to a β relaxation.	205
Figure B.19 FTIR spectra of top: polymer 1, middle: GDE, bottom: thermoset sample 2 (Table B2): Polymer 1/ BDE (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.	206
Figure B.20 DMTA analysis of sample 3 (Table B2): Polymer 4 / glycerol (80/20)	207
Figure B.21 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: glycerol, bottom: thermoset sample 3 (Table B2): Polymer 4/ glycerol (80/20 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.	208
Figure B.22 DMTA analysis of sample 3 (Table B2): Polymer 4 / glycerol (50/50)	209
Figure B.23 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: glycerol, bottom: thermoset sample 4 (Table B2): Polymer 4/ glycerol (50/50 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.	210
Figure B.24 DMTA analysis of sample 5 (Table B2): Polymer 4 / sebacic acid (67/33).....	211
Figure B.25 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: sebacic acid, bottom: thermoset sample 5 (Table B2): Polymer 4/ sebacic acid (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.	212
Figure B.26 DMTA analysis of sample 6 (Table B2): Polymer 4 / isophorone diamine, IPD (67/33).....	213
Figure B.27 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: isophorone diamine, bottom: thermoset sample 6 (Table B2): Polymer 4/ isophorone diamine (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.....	214

Figure B.28 DMTA analysis of sample 6 (Table B2): Polymer 4 / isophorone diamine, IPD (50/50).....	215
Figure B.29 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: isophorone diamine, bottom: thermoset sample 7 (Table B2): Polymer 4/ isophorone diamine (50/50 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.....	216
Figure B.30 SEM pictures of the cross section of tensile failure for the 4 specimens obtained according to entry 6. The surface is very flat, with a clear crack line in the direction of crack propagation, which indicates brittle fracture characteristics.....	217
Figure B.31 SEM pictures of the cross section of tensile failure for the 4 specimens obtained according to entry 7. The surface is very rough, with more than one crack propagation directions. Ribbons and fracture steps divert to different directions that disperse stress and increase resistance in crack propagation, which indicates ductile fracture characteristics.	218
Figure B.32 TMA analysis of sample 6 (Table B2): Polymer 4 / isophorone diamine, IPD (67/33)	219
Figure B.33 DMTA traces of a bio-based epoxy containing or not polymer 4 as reinforcement. The amounts of each epoxy constituent can be found in Table B4. .	220
Figure B.34 DSC traces of thermosets (control experiments). From top to bottom: diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/9 (50/50); DGEBA/9 (67/33), DGEBA/8 (67/33); DGEBA/7 (50/50); DGEBA/7 (80/20); 4-[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl]phenylamine (bisphenol A diamine, BPAD) /5 (67/33); BPAD/6 (67/33).	221
Figure B.35 Fibers obtained in experiment 1. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. No degradation is observed up to 350 °C.	224
Figure B.36 Fibers obtained in experiment 2. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Between 200-250°C self cross-linking via etherification occurs as revealed by the disappearance of the epoxide band (874 cm ⁻¹)	

and the appearance of the alcohol band (3500 cm^{-1}). Degradation occurs at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ and above.	225
Figure B.37 Fibers obtained in experiment 3. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Between $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ cross-linking occurs as revealed by the disappearance of the epoxide band (874 cm^{-1}). Degradation occurs at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ and above.....	226
Figure B.38 Fibers obtained in experiment 4. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Between $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ cross-linking occurs as revealed by the disappearance of the epoxide band (874 cm^{-1}). Degradation occurs at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ and above.....	227
Figure B.39 Fibers obtained in experiment 5. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Around $200\text{-}^{\circ}\text{C}$ cross-linking occurs via loss of water and formation of an amide and an ester. Degradation occurs at $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ and above.	228
Figure B.40 Picture of the CNTs and polymer 2 dispersions C1 to C8 from left to right.	230
Figure B.41 Pictures of the conductive papers. The percentage corresponds to the percentage of CNT in polymer 2	231
Figure B.42 Conductivity of the conductive papers with various concentration of CNTs dispersed in solution before and after curing at 200°C	231
Figure B.43 Picture of the transparent conductive thermoset film obtained by spreading the solution C8 (see table B5).....	232
Figure B.44 Surface of a conductive and transparent film obtained by spreading the solution C8 (see table B5). A. Before curing, B. After curing. No change in conductivity or film morphology was observed.	232
Figure B.45 Surface of a conductive and transparent film obtained by spreading the solution C7 (see table B5) diluted 100 times. A. Before curing, B. After curing. No change in conductivity or film morphology was observed.	233

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AFM	Microscopie à force atomique
AIBN	Azobisisobutyronitrile
BDE	Butanediol diglycidyl ether
BPA	Bisphénol A
BPAD	Bisphénol diamine
BPF	Bis(4-hydroxyphenyl)methane
BPS	Bis(4-hydroxyphenyl)sulfone
CGC	catalyseur métallocène à géométrie contrainte
CNT	nanotubes de carbone
COD	cyclooctadiene
COV	Composé organique volatil
CPD	Cyclopentadiène
CTE	Coefficient d'expansion thermique
Đ	Indice de polydispersité
DCM	Dichlorométhane
DCPD	dicyclopentadiène
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DGEBA	Bisphénol A diglycidyl éther
DMA	analyse mécanique dynamique
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DRX	diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GDE	glycerol diglycidylether
Ind	Indényl
IPD	isophorone diamine
MAO	Méthylaluminoxane
MeOH	Méthanol
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
MS	spectroscopie de masse
N^N	Ligand bidentée bidentée azote-azote

N [^] O	Ligand bidentée bidentée azote-oxygène
NBE	norbornène
NBE(anhydride)	anhydride carbique
NBE(butyle)	5-n-butylnorbornene
NBE(CO ₂ H)	norbornène-5-carboxylique acide
NBE(CO ₂ Me)	norbornène-5-méthyle ester
NBE(CO ₂ Me) ₂	dimethyl ester of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid
NBE(CO ₂ tBA)	norbornène-5-tert-butyle ester
NBE(OCOMe)	5-norbornen-2-yl acétate
NBE(vinyl)	5-Vinyl-2-norbornène
NBEs	Norbornènes fonctionnalisés
NHC	ligands carbènes N-hétérocycliques
Ni(COD) ₂	Bis(1,5-cyclooctadiène)nickel
NMR	Résonnance magnétique nucléaire
O [^] O	Ligand bidentée oxygène-oxygène
P [^] O	Ligand Bidenté Phosphore-Oxygène
PCy ₃	Tricyclohexylphosphine
Pd(dba) ₂	bis(dibenzylideneacetone)palladium(0)
Pd(OAc) ₂	palladium(II) acétate
Ph	Phényle
Pol	Polymère
polyNBE	polynorbornène
PPh ₃	Triphénylphosphine
Rac	racémique
RMN	résonance magnétique nucléaire
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
SEM	Microscopie à balayage électronique
SHOP	Shell higher olefin process
Spin coating	enduction centrifuge
T	température
Tdeg	Température de dégradation
TEM	Microscopie électronique à transmission
T _g	Transition vitreuse
TGA	Analyse thermogravimétrique
THF	Tétrahydrofurane

T _m	Température de fusion
TMA	triméthyle aluminium
TPTE	trimethylpropane triglycidyl ether
UQAM	Université du Québec à Montréal

RÉSUMÉ

L'origine de la polymérisation vinylique du norbornène (NBE) est concomitante à la genèse de la catalyse de la polymérisation des oléfines par les catalyseurs Ziegler-Natta. Bien que possédant des propriétés physico-chimiques exceptionnelles, ce polymère ne s'est pas imposé au niveau industriel à la différence d'autres polyoléfines tel que le polyéthylène qui est aujourd'hui le polymère le plus produit au monde. Cette différence est principalement due à la difficulté de mise en forme et d'utilisation de ce polymère. L'ajout de fonctionnalités dans le polynorbornène (polyNBE) permet de surmonter ces problèmes. Mais, les catalyseurs de polymérisation qui sont très actifs pour la polymérisation du NBE, sont fortement désactivés lorsque l'on polymérise des NBEs fonctionnalisés. Dans ce travail de thèse, nous avons élucidé les causes de cette désactivation, ce qui nous a permis de mettre au point un catalyseur très actif pour la polymérisation de NBEs fonctionnalisés. Une famille de nouveaux polyNBEs a ainsi été découverte.

La clé pour pouvoir polymériser de façon efficace les NBEs fonctionnalisés réside dans la compréhension du mécanisme d'insertion de ces monomères et plus particulièrement dans le mécanisme de désactivation engendré par la présence de fonctionnalités. Dans cet objectif, nous avons dans un premier temps cherché à décrypter les réactions conduisant à la diminution de l'activité des catalyseurs. Cette première partie a notamment permis la découverte du mécanisme de rectification et d'insertion « rectification-insertion mechanism ». Grâce à des analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) 1D et 2D, de diffraction des rayons X (DRX) et de chromatographie d'exclusion stérique (SEC), nous avons découvert que le catalyseur ne joue pas seulement un rôle dans l'insertion des monomères mais qu'il permet également d'isomériser ces monomères sous leur forme la plus active. Cette étape de rectification faite, peut ensuite se dérouler l'insertion des unités isomérisées, d'où le nom donné de mécanisme de rectification et d'insertion. La compréhension de ce

mécanisme a permis de contourner le phénomène de désactivation et d'atteindre ainsi des activités de polymérisation jamais atteintes jusque-là. Toute une gamme de nouveaux polyNBEs fonctionnalisés a également été rapportée.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé les polyNBEs fonctionnalisés pour préparer un éventail de matériaux fonctionnels ayant des propriétés thermiques exceptionnelles. Nous avons par exemple développé des thermodurcissables à base de polyNBE pouvant être utilisés jusqu'à 350°C. Ces thermodurcissables ont également été obtenus sous forme de fibres par électrofilage. De plus, nous avons découvert que ces matériaux sont d'excellents candidats pour stabiliser les nanotubes de carbone (CNTs) en solution (aqueuse ou organique) sans l'utilisation de tensioactifs. Ainsi, nous avons réussi à produire par électrofilage des fibres composites formées d'une matrice à base de polyNBEs fonctionnalisés et d'un renfort constitué de CNTs dispersés uniformément dans les fibres. Du fait de leurs très hautes propriétés et de leur faible coût anticipé, ces nouveaux matériaux peuvent d'une part rivaliser avec des produits commerciaux et d'autre part apporter de nouvelles solutions pour des applications de pointe.

Mots-clés : Polynorbornène, catalyse, polymérisation vinylique, polymérisation par addition, monomère polaire, mécanisme de rectification et d'insertion, matériaux fonctionnels, thermodurcissable, fibre, nanotube de carbone, cristaux photoniques

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités

Le polynorbornène, polyNBE, est un polymère linéaire hydrocarboné obtenu via l'enchaînement d'unités NBE. Ce polymère est accessible par trois voies distinctes de polymérisation conduisant chacune à des macromolécules très différentes. Les squelettes des trois types de polyNBE sont détaillés dans la Fig. 1.1. Bien que tous ces polymères portent le même nom (polyNBE), leurs structures et donc leurs propriétés physico-chimiques, sont extrêmement différentes. Par exemple, le polyNBE obtenu par polymérisation par ouverture de cycle métathétique (ROMP), possède une transition vitreuse (T_g) relativement basse ($\approx 30^\circ\text{C}$) lui donnant une texture pâteuse, alors que le polyNBE obtenu par polymérisation vinylique possède une T_g de plus de 350°C , ce qui le rend très dur et cassant. En partant de la même unité monomère, on peut ainsi viser diverses applications/utilisations simplement en choisissant le type de polymérisation adéquat pour atteindre les propriétés désirées.

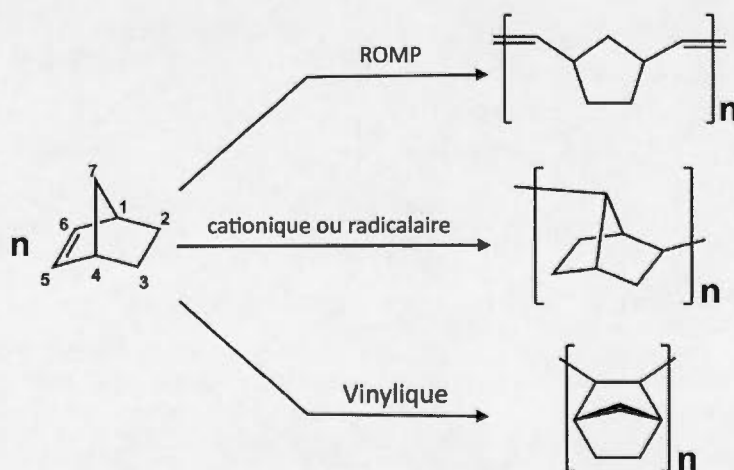


Figure 1.1 : Présentation des trois voies de polymérisation du NBE.

L'importance de ces polymères réside non seulement dans leurs propriétés très attrayantes mais également dans leur faible coût, le NBE étant un composé pétrochimique très commun et difficilement valorisable. Le NBE et ses dérivés sont obtenus par simple réaction de Diels-Alder avec deux produits fondamentaux de la pétrochimie, à savoir le dicyclopentadiène (DCPD) et l'éthylène. Sa production ne nécessite qu'une seule étape, sans solvant, et donc on peut dire que le NBE est un produit 'vert' dans le sens où il obéit bien à des préceptes de la chimie verte.

Le polyNBE est un polymère relativement récent puisqu'il fut pour la première fois synthétisé par ROMP en 1959¹ grâce à l'utilisation de catalyseurs à base de titane développés quelques années plus tôt par Ziegler et Natta^{2,3}. Par la suite, grâce au développement des catalyseurs de ROMP versatiles et efficaces, la polymérisation du NBE a connu un important essor. En 1966, Schultz⁴ présenta pour la première fois la polymérisation 100% vinylique du NBE et des NBEs fonctionnalisés au moyen de catalyseurs à base de palladium. Cette découverte fut l'élément déclencheur dans la course au développement de nouveaux systèmes catalytiques dédiés à la synthèse de polyNBE vinyliques. Aujourd'hui, il existe plusieurs produits commerciaux à base de polyNBE. Le Norsorex, développé par Sanyo, est un homo-polyNBE entièrement obtenu par ROMP. Le TOPAS⁵ développé par Hoechst Celanese et l'APEL⁶ produit par Mitsui Chemical sont des copolymères d'éthylène/NBE obtenus respectivement avec des catalyseurs métallocènes et Ziegler-Natta. Enfin, il existe une gamme de polyNBE vinylique, AVATREL⁷⁻⁹, développée par BFGoodrich Corp., et maintenant commercialisée par une joint-venture de BFGoodrich et Sumitomo appelée Promerus¹⁰.

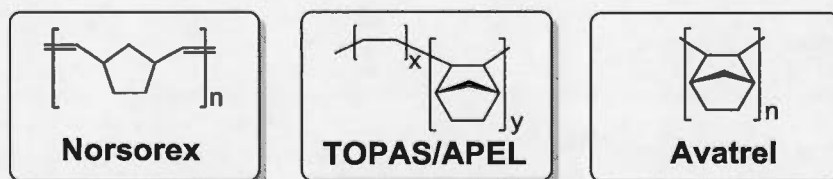


Figure 1.2 : Présentation de différents types de polyNBE commerciaux.

Au niveau académique, la polymérisation par ROMP du NBE est aujourd'hui très répandue, avec un nombre conséquent de publications et brevets à ce sujet. La polymérisation vinylique du NBE l'est quant à elle beaucoup moins et ce pour deux raisons : 1) La plus grande sensibilité des catalyseurs de la polymérisation vinylique comparé à ceux employés par ROMP pour insérer des NBEs fonctionnalisés ; 2) La complexité du processus de mise en œuvre de ces thermoplastiques possédant des T_g très élevées.

1.2 Les différents types de polyNBEs

Dans cette section, nous présentons quelques généralités sur les différents polyNBEs, afin d'en souligner les différences extrêmes entre eux.

1.2.1 ROMP

La ROMP est généralement catalysée par des espèces organométalliques à base de Ti, V, Nb, Ta, Os, W, Mo et plus communément avec les catalyseurs de métathèse au ruthénium développés par Grubbs¹¹⁻¹³. La polymérisation du NBE par ROMP a eu une importance cruciale dans l'élucidation du mécanisme de métathèse car ce fut une des premières preuves de l'ouverture du cycle d'une oléfine cyclique plutôt que son addition vinylique^{1,14}. La polymérisation induit l'ouverture du cycle de l'unité NBE au niveau de la double liaison conduisant à un polyNBE ayant une chaîne insaturée (voir Fig. 1.1). Ces insaturations présentes tout au long de la chaîne principale peuvent être post-fonctionnalisées pour atteindre de nouveaux matériaux fonctionnels (greffage de polymères/fonctionnalités, réticulation des doubles liaisons, etc). Le polyNBE ROMP, commercialisé sous le nom de Norsorex, est utilisé comme absorbeur de choc, anti-vibration et super absorbant. Les catalyseurs de Grubbs étant très stables vis-à-vis des hétéroatomes, il est possible de préparer toute une gamme de NBEs fonctionnalisés donnant ainsi accès à des matériaux diversifiés ayant de nombreuses applications¹⁵⁻²⁰. Cependant le polymère obtenu possède une basse T_g et une très faible résistance à l'oxydation compromettant grandement son utilisation

dans de nombreuses applications nécessitant de hautes tenues mécaniques ou une résistance aux températures élevées.

1.2.2 Ionique et radicalaire:

Les polymérisations cationiques et radicalaires permettent d'obtenir des oligomères saturés, enchainés par les carbones en position 2 et 7 (voir Fig. 1.1). Peu d'études font référence à ce type de polymérisation du fait du faible contrôle durant la polymérisation et des très faibles masses molaires obtenues. L'azobisisobutyronitrile (AIBN) et les peroxydes sont généralement utilisés comme amorceur de polymérisation radicalaire alors que pour la voie ionique l' EtAlCl_2 est couramment utilisé²¹⁻²⁵. Il est possible de copolymériser par voie radicalaire l'anhydride maléique avec le NBE conduisant à des copolymères alternés avec des masses molaires bien définies²⁶⁻²⁸. Une étude très récente revient sur la polymérisation ionique et radicalaire du NBE et de ses dérivés permettant d'obtenir des masses molaires plus élevées mais toujours avec des rendements relativement faibles²⁹.

1.2.3 Vinylique

La polymérisation vinylique du NBE (aussi appelée polymérisation par addition, polymérisation de coordination, ou polymérisation par insertion) se caractérise par l'enchainement 2,3 des unités NBE tout en gardant intact la structure bi-cyclique, formant ainsi un polymère linéaire ayant une chaîne saturée. Le squelette bicyclique des unités de répétition confère à la chaîne principale une faible flexibilité, la rendant ainsi très rigide^{30,31}. C'est pourquoi la T_g de ce polymère est extrêmement élevée et difficilement mesurable car elle se situe probablement au voisinage de la température de dégradation, $T_{deg} \approx 500^\circ\text{C}$. En plus des hautes propriétés mécaniques, le polymère est très stable chimiquement (car saturé), il présente une faible constante diélectrique et il est parfaitement transparent (pas de biréfringence). Tous ces avantages le rendent particulièrement intéressant dans les domaines de l'électronique, l'optique, les revêtements et pour la fabrication de pièces structurales nécessitant des hautes tenues

mécaniques et résistances chimiques (aéronautique, aérospatiale, transport, impression 3D...). Les systèmes catalytiques généralement utilisés sont à base de métaux de transition comprenant principalement le Pd, Ni, Co, Ti, Zr et Cu^{13,32-34} et sont activés par des co-catalyseurs contenant des anions faiblement coordonnant comme le SbF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , MAO, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$. Durant ces dernières années de nombreux catalyseurs ont été développés pour l'homopolymérisation du NBE qui permettent aujourd'hui d'atteindre des activités catalytiques extrêmement élevées ($>10^9 \text{ g}_{\text{pol}}/\text{mol}_{\text{métal}}/\text{h}$). La simplicité de production du monomère, la quantité infime de catalyseur nécessaire et ses propriétés exceptionnelles du polymère rendent ce polymère très intéressant. Cependant, malgré ses nombreux avantages, le polyNBE est trop difficile à mettre en forme (du fait de sa très haute T_g) et possède trop peu de capacité à l'adhésion (pas de groupement polaire dans sa structure) pour connaître un développement à large échelle. De plus, l'absence de fonctionnalité rend toute post-fonctionnalisation et réticulation impossible posant ainsi un problème de taille pour former des revêtements, des colles ou encore des pièces structurelles. Afin de pallier ces problèmes majeurs, de nombreuses études se sont penchées sur la (co)polymérisation du NBE avec des NBEs fonctionnalisés dans le but de garder les bénéfices de l'unité NBE cités ci-dessus, tout en incluant les avantages apportés par les fonctionnalités. Malheureusement, l'utilisation d'hétéroatome nuit gravement à l'activité catalytique car ces derniers désactivent les catalyseurs employés. C'est pourquoi ces dernières années, la plupart des travaux se sont basés sur le développement de nouveaux catalyseurs capables d'insérer des NBEs polaires.

Avant de présenter une revue des différents catalyseurs utilisables pour la polymérisation vinylique du NBE, il est important de faire une courte présentation sur la microstructure du polyNBE. La microstructure d'un polymère inclue sa distribution de masses molaires, caractérisées par les masses molaires moyennes et l'indice de dispersité (\bar{M}_w/\bar{M}_n), ainsi que l'architecture de la chaîne polymère. Il sera vu ci-dessous que

le polyNBE peut être préparé avec des masses molaires très faibles (quelques centaines de g/mol) ou très élevées (quelques millions de g/mol). Dans la littérature, l'existence de PNBE d'insertion branché n'a pas été rapportée à notre connaissance: le PNBE est parfaitement linéaire. Nous verrons ci-dessous que ceci provient du mécanisme d'insertion qui ne permet pas la réaction de β -H élimination qui est à l'origine de la formation de points de branchement. La tacticité du polymère est aussi un facteur déterminant de la microstructure. Il est bien connu que les polymères isotactiques et syndiotactiques sont stéréoréguliers. Ils ont tendance à cristalliser. Les polymères atactiques dans lequel l'arrangement stéréochimique des unités de répétition est aléatoire ne peuvent cristalliser, et ces polymères sont amorphes. Dans le cas du polyNBE, la stéréochimie est particulièrement complexe. Le NBE a deux faces, la face *exo* (côté pointe) et la face *endo* (côté opposé). Pour une unité monomère, il existe donc trois arrangements possibles (voir Fig. 1.3) *cis-endo*, *cis-exo* et *trans*. A notre connaissance, les polyNBE qui ont été caractérisés adoptent une stéréochimie *cis-exo*.

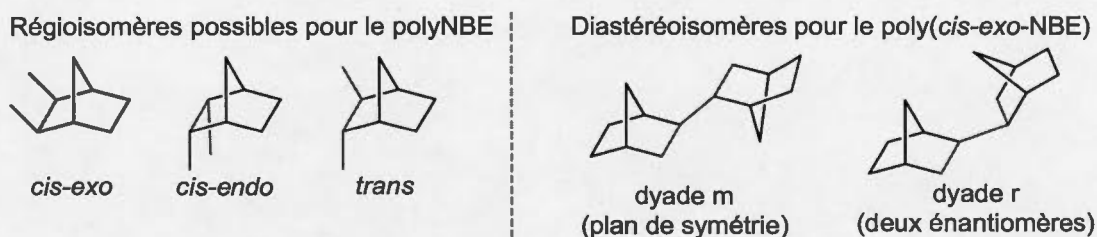


Figure 1.3 : Stéréochimie du poly(NBE)³⁴

Pour les NBEs polaires, ce dernier point a été fortement débattu, et il sera abordé en détail dans le chapitre suivant. Il y sera démontré que les polyNBE polaires adoptent exclusivement une conformation *cis-exo*. Nous allons donc regarder la stéréochimie lors de l'enchaînement *cis-exo* de plusieurs unités NBEs. Lorsque deux NBEs sont enchainés, deux isomères sont possibles, l'un qui forme un racémate (r, mélange de deux énantiomères) et l'autre qui est un composé *méso* (m). On dit que des dyades r et m sont respectivement formées. Un polymère est diisotactique s'il est exclusivement

formé de dyades m, disyndiotactique s'il est exclusivement formé de dyades r, et il est atactique s'il est constitué d'un mélange aléatoire de dyades r et m³⁴. En général, le polyNBE est amorphe (et principalement atactique), et parfois semi-cristallin, c'est-à-dire qu'il contient une fraction de chaînes cristallines, c'est-à-dire qu'elles sont diisotactiques ou disyndiotactiques, en fonction du catalyseur choisi (voir ci-dessous).

Pour les poly(NBE) polaires, la microstructure est rendue plus complexe car la symétrie de l'unité monomère est rompue par la présence du groupement fonctionnel sur l'unité monomère (sauf si deux groupements fonctionnels sont présents). Dans ce travail de thèse, cet aspect n'a pas été abordé eu égard à sa complexité, et aussi car les polymères que nous avons obtenus sont essentiellement amorphes (comme le démontre la DRX), ce qui est consistant avec un polymère atactique.

1.3 Polymérisation catalytique des oléfines

Dans ce chapitre, nous présentons quelques éléments généraux sur la polymérisation catalytique des oléfines, la polymérisation catalytique du NBE étant détaillée plus bas.

Dans les années 50, Karl Ziegler et Giulio Natta ont révolutionné la chimie des polymères en proposant une nouvelle voie de polymérisation, la polymérisation catalytique. Ces travaux ont été couronnés par le prix Nobel de chimie en 1963. Avec ces catalyseurs en main, un nombre important de monomères devient polymérisable dans des conditions opératoires douces. On peut citer l'exemple du polyéthylène, le principal polymère de commodité, dont une grande partie est obtenue par voie catalytique.

1.3.1 Catalyseurs Ziegler-Natta : l'avènement des polyoléfines

À la base, ces systèmes catalytiques hétérogènes, développés dans les années 50, étaient composés de métaux de transition appartenant aux groupes 4 à 8 (partie

gauche du tableau périodique) combinés avec des dérivés organoaluminiques généralement de type AlR_3 , $AlR_{3-x}X_x$ (R un alkyle et X un halogène, $x \leq 2$).

- Mécanisme d'insertion

Bien que cette voie de polymérisation ait vu le jour il y a plus de 60 ans, le mécanisme de polymérisation des oléfines n'est aujourd'hui toujours pas clairement défini. Tous les mécanismes actuellement considérés reposent sur le modèle simplifié de Cossee et Arlman^{35,36}. Dans ce modèle, le catalyseur (à base de titane ou vanadium) contient une liaison organométallique (métal-carbone) et une lacune en position *cis*. C'est le rôle du cocatalyseur (l'organoaluminique) de créer la liaison organométallique et la lacune (Fig. 1.4 – 1) (1). Ensuite, lorsque la liaison métal carbone est formée, une oléfine s'approche et se coordine en comblant la lacune. L'insertion migratoire de l'oléfine via un état de transition cyclique à 4 atomes se produit (2). À la suite de l'insertion, la lacune est reformée ce qui permet d'insérer d'autres oléfines conduisant ainsi à la formation d'un polymère (3). La polymérisation vinylique du NBE se produit aussi suivant les grandes lignes du mécanisme de Cossee-Arlman, c'est-à-dire par une série d'étapes de coordination - insertion successives. Néanmoins, pour certains catalyseurs, dont ceux utilisés dans ce travail, le catalyseur contient déjà une liaison métal carbone et une lacune, et par conséquent un co-catalyseur n'est pas nécessaire.

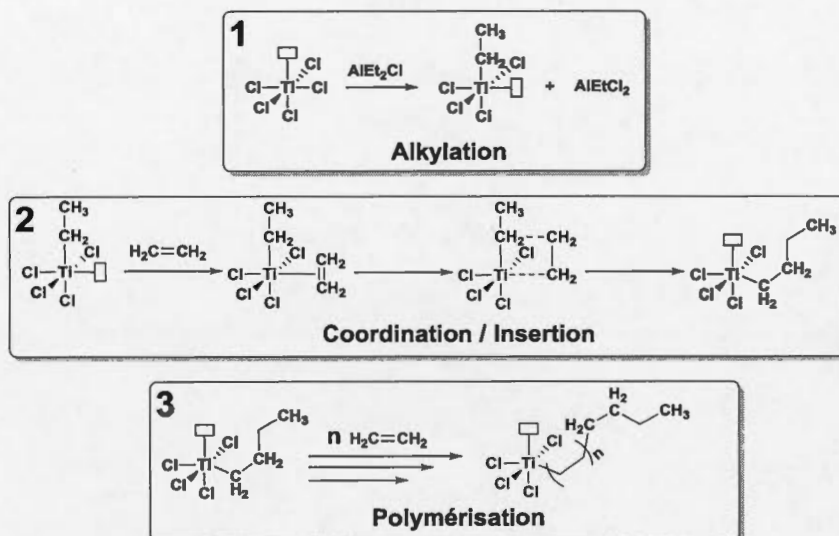


Figure 1.4 : Représentation du mécanisme de Cossee-Arlman.

1.3.2 Les métallocènes

Les métallocènes «métal sandwich » sont des analogues du ferrocène développé dans les années 50 par Wilkinson, Woodward et Fisher³⁷. A l'origine, ce sont des complexes organométalliques où le métal de transition est coordonné à deux ligands cyclopentadiényles. Le développement et les applications de ces catalyseurs métallocène ont révolutionné la chimie des polyoléfines^{38,39}.

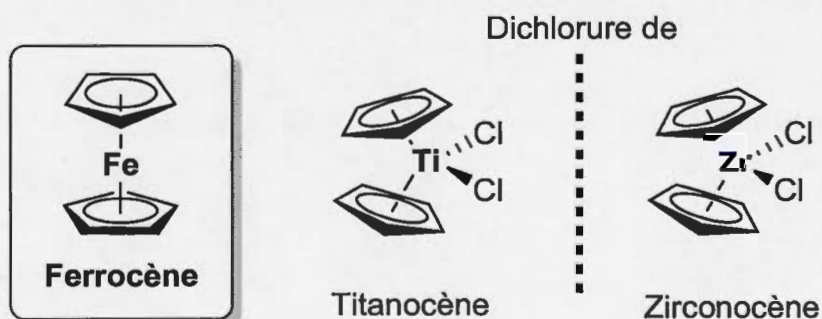
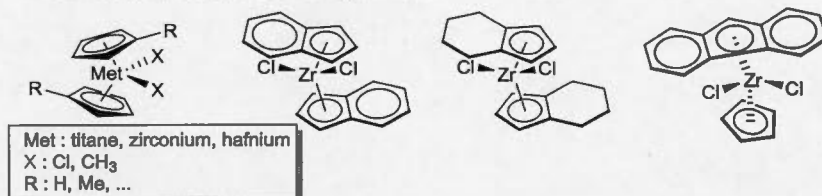


Figure 1.5 : À gauche: le ferrocène, le plus ancien des métallocènes; à droite: des pré-catalyseurs titanocènes et zirconocènes.

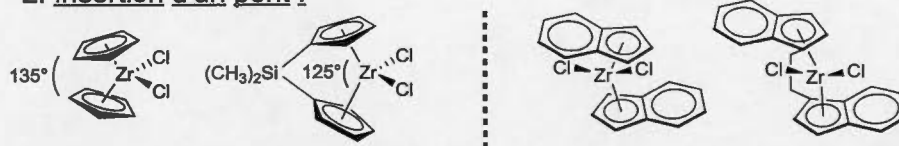
En 1960, Natta et Breslow ont démontré que la polymérisation de l'éthylène peut être catalysée par $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEtCl}_2$ ^{40,41}. Néanmoins le catalyseur n'a qu'une faible activité. Sinn et Kaminsky ont découvert en 1980 un nouveau type de co-catalyseur pour activer les métallocènes⁴². Par lente hydrolyse du triméthyle aluminium (TMA) ils ont obtenu le méthyle aluminoxane (MAO) qui s'est avéré être un excellent activateur. Le MAO induit à la fois la méthylation du pré-catalyseur et la formation de la lacune cationique, c'est-à-dire le site actif. Aujourd'hui encore, c'est l'un des principaux activateurs pour la polymérisation des oléfines par les métallocènes. L'utilisation d'une grande quantité de MAO (généralement $[\text{Al}]/[\text{M}] > 2000$) permet d'obtenir à la fois des activités très élevées et des polymères de haute masse molaire relativement monodisperses. D'autres types de co-catalyseurs ont également été développés comme ceux à base de bore^{43,44}.

De nombreuses variations sur le squelette métallocène ont permis d'augmenter l'activité de polymérisation et de contrôler de mieux en mieux l'insertion des co-oléfines (α -oléfines et cyclo-oléfines), la tacticité des polymères et les masses molaires (de plus en plus monodisperses jusqu'au caractère vivant). Quelques-unes de ces variations possibles sont représentées dans la Fig. 1.6.

1. Différentes tailles des ligands :



2. Insertion d'un pont :



3. Influence sur la tacticité :

Exemple avec la polymérisation du propylène

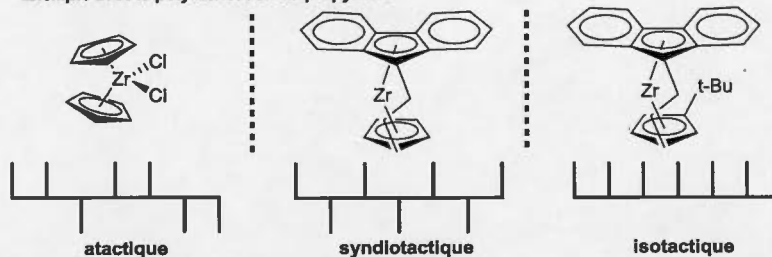


Figure 1.6 : Exemple de catalyseurs métallocènes 1) L'utilisation de ligands plus ou moins volumineux ; 2) Utilisation d'un pont entre les ligands afin de modifier l'espace disponible autour du site actif ; 3) Influence de la symétrie du complexe sur la tacticité des polymères résultants. A gauche, complexe avec plusieurs plans de symétrie (polymère atactique), au centre complexe de symétrie Cs (polymère syndiotactique), à droite complexe de symétrie C₂ (polymère isotactique). Pour des soucis de clareté, les atomes de chlore ont été omis dans certains complexes.

On verra plus loin que ces catalyseurs peuvent être très efficaces pour copolymériser l'éthylène avec le NBE mais aussi pour homopolymériser le NBE de façon vinylique.

1.3.3 Les métaux de transition « mous » et leurs ligands

Les complexes de Ti, Zr et V de haut degré d'oxydation utilisés dans la polymérisation catalytique sont très oxophiles. Par conséquent, ils ont tendance à se

désactiver avec les fonctionnalités des monomères polaires (coordination préférentielle de l'atome d'oxygène plutôt que la double liaison et/ou hydrolyse de la liaison métal-carbone). De nombreuses études ont été portées sur le développement de nouveaux catalyseurs à base de métaux de transition beaucoup moins sensibles vis-à-vis des groupements polaires. En parallèle toute une myriade de ligands ont été développés pour adapter la réactivité des catalyseurs à l'insertion de tel ou tel monomère.

Cette première partie, qui ne se veut pas exhaustive, présente quelques catalyseurs marquants. Les catalyseurs à base de Fe ont été exclus en raison de leur absence de réactivité vis-à-vis des oléfines polaires⁴⁵.

A) Catalyseur SHOP

Ces catalyseurs ont été conçus pour la simple oligomérisation de l'éthylène. Le système catalytique SHOP (Shell higher olefin process) à base de nickel, avec un ligand bidenté phosphore-oxygène ($P^{\wedge}O$) et un ligand phosphine, fut probablement le premier catalyseur d'insertion de l'éthylène basé sur un métal du groupe VIII^{46,47}. Il conduisait seulement à de faibles masses molaires du fait de l'élimination β -H très prévalente dans ce système. Il a été démontré par la suite que dans ces catalyseurs plan-carrés (type Ni(II) ou Pd(II), l'élimination β -H se produit par un mécanisme associatif dans lequel une des positions axiales est occupée. Dans les catalyseurs Shop, la face axiale est peu encombrée, donc l'élimination β -H est très importante, et les masses molaires des polymères sont très faibles. Par la suite, il a été découvert qu'en utilisant une molécule qui vient capturer la phosphine, il est possible d'obtenir du polyéthylène de plus hautes masses molaires. Généralement, le bis(1,5-cyclooctadiène)nickel ($Ni(COD)_2$) est utilisé pour capturer la phosphine. Aucune explication mécanistique n'existe pour expliquer ce phénomène, mais on peut supposer qu'en piégeant la phosphine qui bloque le site de coordination, l'insertion devient plus rapide. Les masses molaires sont plus hautes car la propagation est

accélérée sans changer la vitesse de transfert (réaction d'élimination β -H). Cette polymérisation est également possible en présence de solvants polaires d'où une très grande tolérance aux hétéroatomes⁴⁸. En utilisant un ligand moins coordinant que la phosphine (pyridine par exemple), Klabunde a pu obtenir du polyéthylène avec un catalyseur bien défini sans éponge à phosphine⁴⁹. Cette étude est intéressante puisque c'est la première dans son genre à présenter la copolymérisation de l'éthylène avec des monomères fonctionnalisés sans besoin de les protéger préalablement. Cependant les fonctionnalités doivent être espacées par au moins 2 méthylènes pour pouvoir être insérées. Donc il n'est pas possible d'incorporer des oléfines fonctionnalisées de base (ex : acrylates, acétate de vinyle).

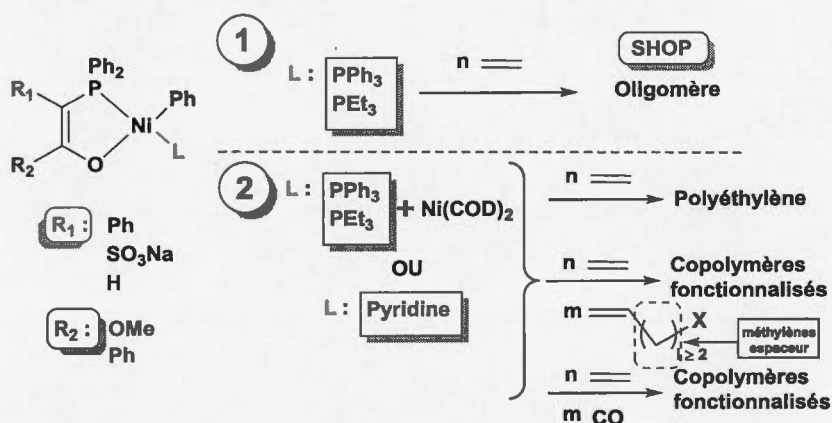


Figure 1.7 : Evolution du catalyseur SHOP. (1) représente le catalyseur SHOP initial produisant seulement des oligomères. (2) représente des dérivés du catalyseurs SHOP capable d'insérer le CO ou des monomères polaires (les fonctionnalités doivent être espacées par au moins 2 méthylènes). Des solvants polaires peuvent être utilisés.

B) Catalyseur de Brookhart

Brookhart fut le premier à proposer un catalyseur permettant d'insérer des monomères polaires sans aucune protection et sans espacer les fonctionnalités comme vue ci-dessus⁵⁰. Avec un catalyseur au palladium et un ligand diimine il a réussi à incorporer jusqu'à 12% d'unités acrylates dans le polymère tout en produisant de hautes masses molaires. Ces catalyseurs contiennent des groupements encombrants

dans les sites axiaux du complexe, ce qui rend l'élimination β -H difficile. Cependant, ce catalyseur conduit à des polymères très ramifiés où les unités acrylates se trouvent insérées en bout des ramifications à cause du mécanisme de « Chain walking » représenté sur la Fig. 1.8⁵¹. Ce mécanisme se traduit par la coordination de la double liaison de l'acrylate puis son insertion (1), la formation d'un chélate via une liaison σ dative entre le carbonyle et le Pd (2) et le déplacement du métal le long de ce chélate pour passer d'un chélate cyclique à 4 atomes (2) à un chélate à plus de 6 atomes (4). Durant les étapes (2) à (4), l'espèce active est sous forme dormante. La coordination de l'hétéroatome sur le Pd est en compétition avec les unités d'éthylène présentes dans le système. L'insertion d'un éthylène (5) réactive le catalyseur et relance ainsi la polymérisation jusqu'à l'insertion d'un autre acrylate (6). Ainsi, via le « Chain walking », le catalyseur éloigne la fonctionnalité du Pd, ce qui mène à la formation de branches terminées par une unité acrylate.

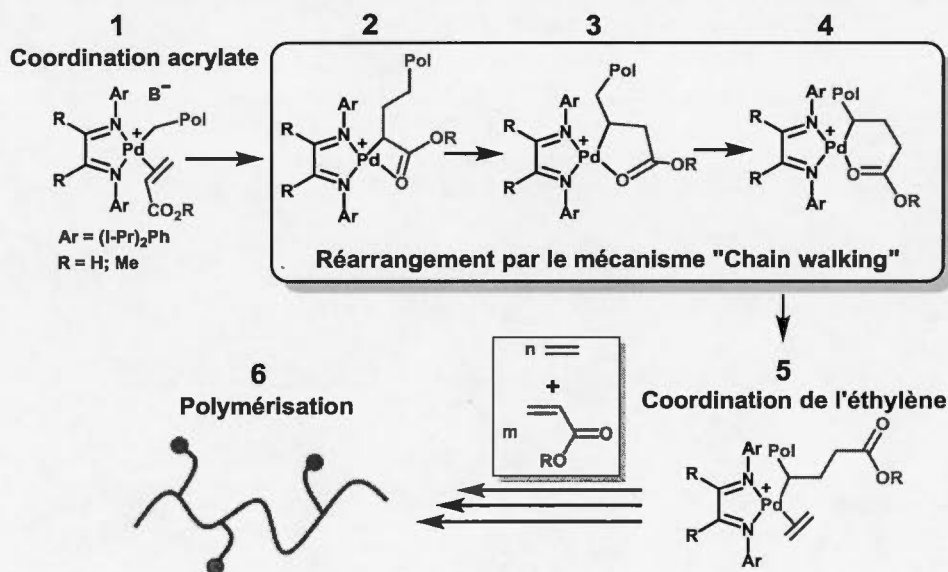
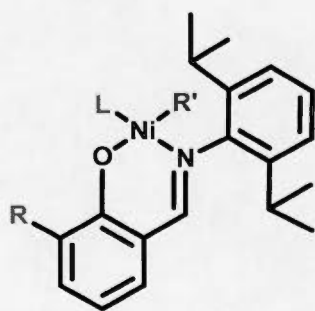


Figure 1.8 : Mécanisme d'insertion de l'éthylène et des acrylates avec le catalyseur diimine de Brookhart⁵⁰.

C) Catalyseur de Grubbs

Les études menées sur les catalyseurs SHOP ont permis de démontrer que les catalyseurs à base de Ni pouvaient se désactiver par formation d'un bis chélate $(P^{\wedge}O)_2Ni^{46,47}$. En se basant sur ces travaux, l'équipe de Grubbs est arrivée à développer des ligands salicylaldimine plus encombrés qui ne peuvent pas former le bischélate pour des raisons stériques⁵². Ce type de ligand est sous la forme bidentée azote-oxygène ($N^{\wedge}O$). Les systèmes catalytiques obtenus sont extrêmement intéressants car ils permettent à la fois d'égaliser les activités des meilleurs catalyseurs métallocène pour la polymérisation de l'éthylène et ils conduisent à de très hautes masses molaires (en raison de l'encombrement des faces axiales) dans des conditions douces de polymérisation qui ne nécessitent pas de cocatalyseur tel que le MAO. A la différence des catalyseurs de Brookhart, ils permettent d'obtenir des polymères faiblement branchés. Ces catalyseurs à base de nickel sont actifs pour la polymérisation de l'éthylène et permettent l'utilisation de nombreux solvants polaires (ester, éther, alcool, ...). Malheureusement, ils ne peuvent pas être utilisés pour la copolymérisation d'acrylates.



R	R'	L
H	Ph	Ph ₃ P
^t BU	Ph	Ph ₃ P
Ph	Ph	Ph ₃ P
Phen	Ph	Ph ₃ P
Anth	Ph	Ph ₃ P
Anth	CH ₃	CH ₃ CN
Trityl	CH ₃	CH ₃ CN
TPhen	CH ₃	CH ₃ CN

Figure 1.9 : Catalyseurs à base de ligands salicylaldimine $N^{\wedge}O$ développés par Grubbs

D) Catalyseur de Drent

Finalement en 2002, Drent proposa un nouveau type de ligand bidenté phosphine-sulfonate ($P^{\wedge}O$) coordonné sur un atome de palladium permettant d'insérer des acrylates et d'autres oléfines fonctionnalisés directement dans la chaîne principale du polyéthylène⁵³. Des taux d'incorporation jusqu'à 17% mol d'unités acrylates ont pu être atteints dans l'éthanol.

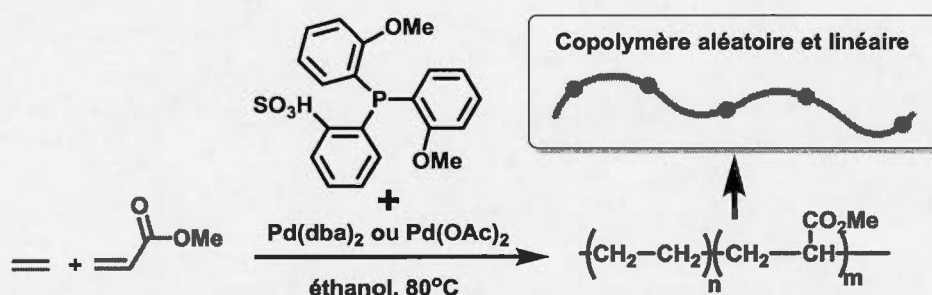


Figure 1.10 : Copolymérisation éthylène/acrylate avec les catalyseurs $\text{Pd(P}^{\wedge}\text{O)}$.

1.3.4 Conclusion

Depuis l'apparition des catalyseurs Ziegler-Natta, d'énormes progrès ont été réalisés pour la polymérisation catalytique des oléfines. L'arrivée des catalyseurs métallocène a permis d'insérer une grande variété de nouvelles oléfines avec de hautes activités et un grand contrôle mais ces derniers ne peuvent être utilisés pour des monomères fonctionnalisés. Cela a conduit au développement des catalyseurs à base de Pd et Ni donnant accès à l'insertion de ces monomères et l'utilisation de solvants polaires.

Cependant dans le cas de l'homopolymérisation du NBE, ces catalyseurs se trouvent être très peu efficaces en raison du fort encombrement stérique de l'unité norbornène. C'est pourquoi des catalyseurs spécifiques ont été spécialement développés pour l'insertion des NBEs.

1.4 Polymérisation vinylique du NBE

Cette partie présente les différents catalyseurs élaborés pour la formation de polymères dont la chaîne principale est entièrement composée d'unités de NBE enchaînées de façon vinylique.

Plusieurs facteurs font du NBE un monomère avec une réactivité très différente des autres oléfines. Les oléfines secondaires *cis* ($\text{CHR}=\text{CHR}'$) sont difficilement homopolymérisables, pour des raisons d'encombrement stérique dans la chaîne polymère. Les catalyseurs de polymérisation du NBE sont donc conçus pour permettre l'insertion de monomères très encombrés (par exemple, les catalyseurs métallocènes à géométrie contrainte (CGC)). Si l'encombrement stérique joue en la défaveur de la polymérisation du NBE, d'autres facteurs jouent en sa faveur. Lors de la polymérisation, la double liaison du NBE se transforme en liaison simple plus longue, ce qui permet de détendre le cycle très tendu du NBE. De plus, le NBE est un excellent ligand (forte coordination) car lorsqu'il est coordonné, les carbones sp^2 de la double liaison sont partiellement réhybridés en carbone sp^3 , ce qui génère à nouveau une diminution de la tension de cycle. Enfin, en raison de la géométrie *cis exo* de la chaîne de polymère, l'élimination $\beta\text{-H}$ est impossible pour ce type de polymère (Fig. 1.11)⁵⁴. Le mécanisme « chain walking » étant directement lié à la présence de l'élimination $\beta\text{-H}$, il ne peut pas se produire dans la polymérisation des NBEs.

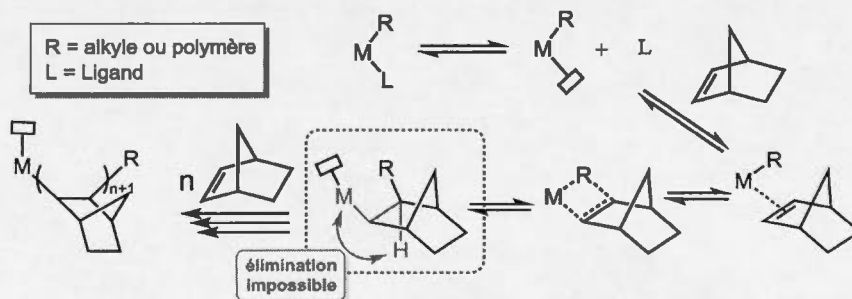


Figure 1.11 : Mécanisme d'insertion du NBE (selon le modèle de Cossee-Arlman). Insertion en position *cis exo* du métal sur le monomère défavorable à la $\beta\text{-H}$ élimination.

Cette première partie présente l'évolution des systèmes catalytiques pour la polymérisation vinylique du NBE non fonctionnalisé. Les catalyseurs sont présentés par famille de métaux.

1.4.1 Métaux de transition « durs »:

- Catalyseurs Ziegler-Natta

Très peu d'études font référence à l'homopolymérisation du NBE avec ces catalyseurs⁵⁵. Les premiers travaux montrent que la polymérisation par insertion et la ROMP se produisent concomitamment, en fonction des quantités de pré-catalyseur (TiCl_4) et de co-catalyseur (LiAlR_4)¹. Avec un rapport $\text{Al/Ti} = 2,5$ le polymère formé contient environ la moitié d'unités de type ROMP alors que pour un rapport $\text{Al/Ti} = 1$, ces unités ne constituent que 3% du total⁵⁶. Plus le rapport Al/Ti est grand et plus les unités ROMP prédominent. Une autre étude a mis en avant la possibilité de changer le mode de polymérisation (vinylique ou ROMP) simplement en ajoutant un second co-catalyseur amine⁵⁷. Presque tous les catalyseurs capables de polymériser de façon vinylique le NBE conduisent à un polymère amorphe du fait de la faible tacticité des polymères résultants¹³. Cependant, quelques catalyseurs Ziegler-Natta ont tendance à former du polyNBE cristallin en plus du polymère amorphe. Porri a démontré que le catalyseur $\text{TiCl}_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$ permet d'obtenir une petite quantité d'oligomères cristallins qu'il a pu analyser par diffraction des rayons X. Il a ainsi isolé des heptamères *cis-exo*-disyndiotactiques qui adoptent une forme tubulaire hélicoïdale cristalline^{58,59}.

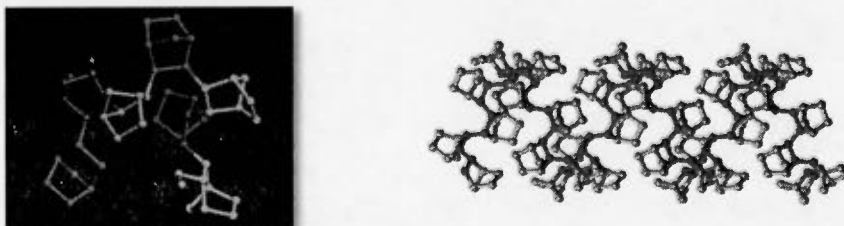


Figure 1.12 : Schéma représentant la structure 2,3-disyndiotactique d'un heptamère de NBE^{58,59}.

Les activités de polymérisation sont très basses et la composition obtenue est très hétérogène puisque elle conduit à un mélange d'un polymère amorphe et d'un polymère cristallin. Ces polymères sont donc peu intéressants pour des applications industrielles.

- **Catalyseurs métallocènes et dérivés**

L'insertion des NBEs va être favorisée par un grand angle d'ouverture du site catalytique. Malgré de très nombreuses études sur la copolymérisation de l'éthylène avec le NBE débouchant sur de très hautes activités, très peu de métallocènes sont capables d'homopolymériser le NBE⁶⁰.

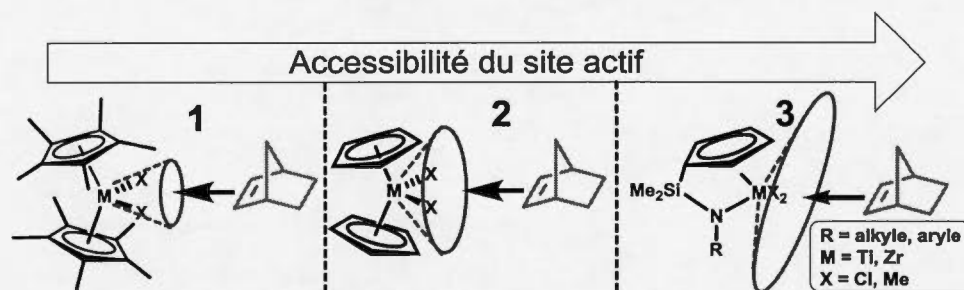


Figure 1.13 : Influence de l'encombrement stérique autour du site de coordination sur la polymérisation du NBE.

Arndt présente l'utilisation de plusieurs métallocènes pour l'homopolymérisation du NBE et compare leur activités avec celle des catalyseurs à base de nickel et palladium qui seront présentés par la suite⁶¹. Ces métallocènes ont des activités très basses, de l'ordre de quelques kilogrammes de polymère produit par mole de catalyseur et par heure. La plupart des polymères obtenus sont insolubles du fait de leur caractère cristallins également noté par Kaminsky^{62,63}. Des oligomères de PolyNBE ont été préparés à partir du métallocène *rac*-[ⁱPr(Ind)₂]ZrCl₂-MAO (*rac* = racémique, Ind = indényl)⁶⁴. A l'inverse du polyNBE isolé par Porri (Fig. 1.12), le polyNBE adopte la microstructure *cis-exo*-diisotactique. En plus de ce changement de microstructure, une nouvelle forme d'enchaînement est observée, dans laquelle un réarrangement intervient durant la polymérisation conduisant à l'insertion aléatoire des monomères

par insertion *cis-exo* conventionnel et par une insertion via le pont bicyclique d'une autre unité NBE. Les études sur l'utilisation de catalyseurs métallocènes pour l'homopolymérisation du NBE semblent avoir cessé après 2004¹³.

Le catalyseur hémimétallocène **1** (*t*-BuNSiMe₂Flu)TiMe₂, développé par DOW sous le nom de CGC (Fig. 1.14 pré-catalyseur **1**), permet d'homopolymériser le NBE avec une activité proche de 5×10^6 g_{polymère}/mol_{Ti}/h lorsqu'il est activé par le système co-catalytique Ph₃CB(C₆F₅)₄/Oct₃Al. La très haute activité de ce catalyseur hémimétallocène est probablement due à l'angle d'ouverture très grand. De plus il permet d'obtenir un polymère amorphe avec des masses molaires assez élevées et un faible Đ de 1.4⁶⁵. Ce catalyseur peut aussi promouvoir la polymérisation vivante du NBE dans certaines conditions de polymérisation⁶⁶.

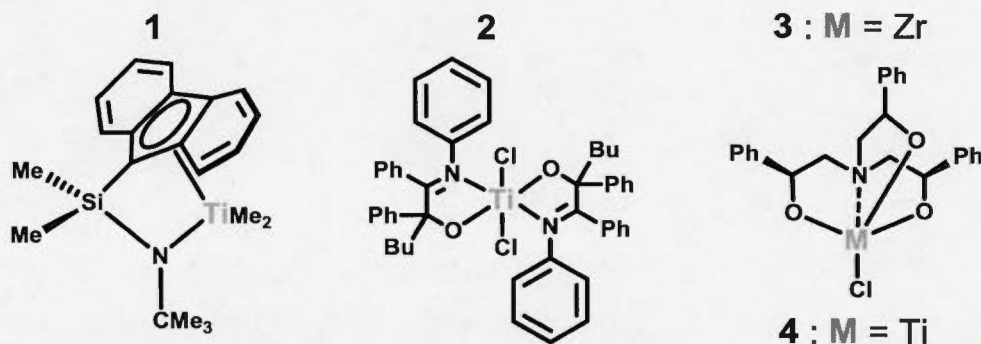


Figure 1.14: 1) Catalyseur (*t*-BuNSiMe₂Flu)TiMe₂; 2) Catalyseur avec deux ligands N[^]O; 3) Catalyseur tétradentate.

Le complexe **2** portant deux ligands N[^]O permet de d'homopolymériser le NBE et de le copolymériser avec l'éthylène après activation par le MAO⁶⁷. L'activité maximale pour l'homopolymérisation du NBE est de 2.95×10^5 g_{polymère}/mol_{Ti}/h. Le polymère obtenu est blanc et très peu soluble dans les solvants usuels laissant penser à l'obtention d'un polymère cristallin. Avec un ligand tétradentate, le catalyseur **3** permet d'obtenir des activités $1,65 \times 10^5$ g_{polymère}/mol_{Zr}/h activé par le MAO⁶⁸ alors que son homologue au titane **4** atteint une activité de $2,8 \times 10^5$ g_{polymère}/mol_{Ti}/h⁶⁹. Là

encore les polymères obtenus présentent de très faibles solubilités, et ces derniers n'ont pas été correctement caractérisés.

Si peu d'études font part de l'homopolymérisation du NBE avec les catalyseurs à base de métaux « durs », on trouve beaucoup plus de publications faisant référence à la copolymérisation de l'éthylène avec le NBE. Dans la grande majorité des cas, l'insertion du NBE est possible seulement après une unité d'éthylène. Deux unités NBE ne peuvent pas s'enchaîner l'une à la suite de l'autre car l'encombrement stérique est trop grand. Ce qui explique pourquoi la plupart de ces études donnent lieu à une insertion maximale de 50% pour le NBE ce qui revient à la formation d'un copolymère alterné⁷⁰⁻⁷². En jouant sur le taux d'insertion du NBE on peut ainsi contrôler les propriétés physico-chimiques de ces copolymères. Un exemple de l'impact engendré par l'incorporation de différents NBEs encombrés sur les propriétés thermiques du polyéthylène est présenté dans la Fig. 1.15.

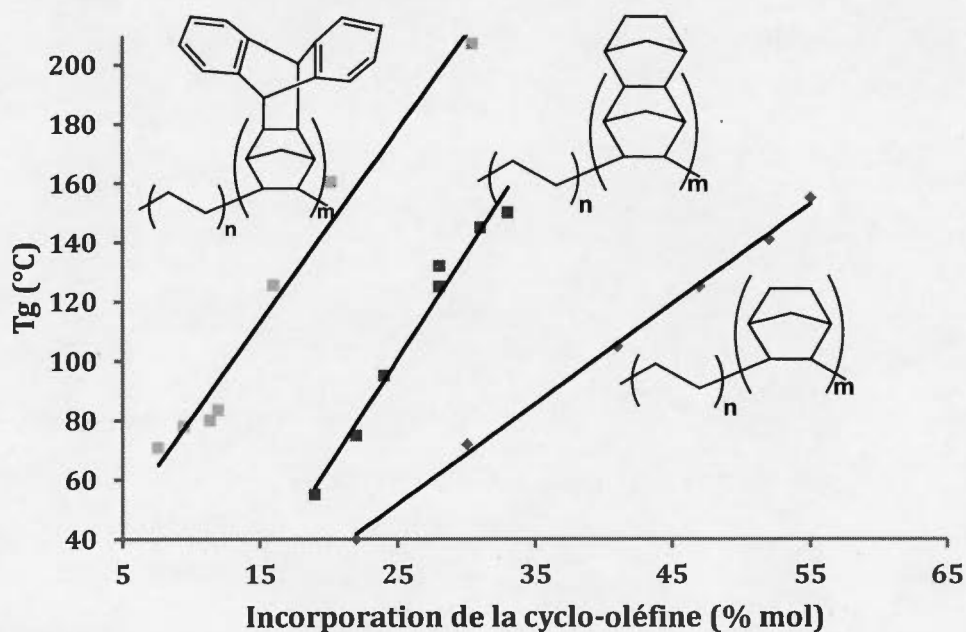


Figure 1.15: Influence de l'incorporation des monomère cycliques sur la T_g des copolymère à base d'éthylène. Valeurs obtenues dans les articles suivants⁷³⁻⁷⁵.

1.4.2 Les métaux de transition « mous » :

En 1966, Schultz présenta pour la première fois la polymérisation vinylique du NBE mais aussi des NBEs fonctionnalisés avec des catalyseurs à base de Pd⁴. Il utilisa le catalyseur PdCl₂ qui est insoluble dans tout solvant organique, sans co-catalyseur, à haute température pour insérer du NBE et des NBEs fonctionnalisés. L'activité catalytique est extrêmement faible (<10g_{polymère}/gPdCl₂) et les masses molaires sont de l'ordre de 10³g/mol. Par la suite l'équipe de Gaylord et d'Osparpucu a modifié les ligands portés par le métal pour notamment augmenter la solubilité du catalyseur PdCl₂ (voir Fig. 1.16)^{76,77}. Ainsi la polymérisation a pu être réalisée avec une charge de catalyseur par rapport au monomère de 0,5 %mol conduisant à des rendements d'environ 40% après une dizaine d'heures, ce qui présente une nette amélioration par rapport à l'utilisation du PdCl₂.

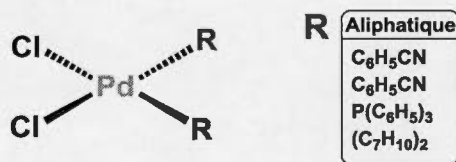


Figure 1.16 : Ligands augmentant la solubilité par rapport au catalyseur PdCl₂.

L'utilisation de catalyseur 'nu', c'est-à-dire de catalyseur sans ligand ancillaire, a été pour la première fois rapportée par Sen en 1982^{78,79}. Le Pd²⁺ solvaté par l'acétonitrile, et contenant deux contre ions BF₄⁻ peut polymériser plus de 90% du NBE avec une charge de 1 %mol de catalyseur et à température ambiante (solvant : nitrométhane). Cette augmentation significative de l'activité est d'après Sen liée à l'augmentation de la solubilité du catalyseur. Grâce au nouveau catalyseur Pd(CH₃CN)₄[BF₄]₂, Risse a fait ressortir plusieurs points essentiels sur la polymérisation vinylique du NBE en 1995⁸⁰. Il a observé pour la première fois le caractère vivant de la polymérisation. En effet, en ajoutant à des intervalles séparés du NBE, les distributions de masses molaires se déplacent vers des plus hautes masses tout en gardant des Đ proche de 1. Cela peut s'expliquer notamment par l'absence de β-H élimination comme expliqué

précédemment. Il souleva aussi pour la première fois l'importance de la solubilité non seulement du catalyseur mais aussi de l'espèce active en propagation. Le polyNBE du fait de sa structure très rigide et de son manque de fonctionnalité entraîne une précipitation prématurée de l'espèce en croissance ce qui conduit à l'arrêt de la polymérisation. D'où l'importance de choisir le bon solvant de polymérisation permettant d'avoir à la fois une bonne solubilité du système catalytique mais aussi de l'espèce active portée par la chaîne en croissance. En remplaçant le nitrométhane par un mélange de nitrobenzene et chlorobenzene, Risse est arrivé à garder la chaîne en croissance soluble même avec des hautes masses molaires⁵⁴. En utilisant le même type de catalyseur $[\text{Pd}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]_2$ mais en changeant le ligand nitrile R (aliphatique ou aromatique), l'équipe de Heitz et Wendorff a modifié la solubilité du catalyseur dans différents solvants (voir Fig. 1.17)⁸¹. Cette étude fait une nouvelle fois part de l'importance de trouver un catalyseur qui soit soluble dans le même solvant que le polymère. Ainsi, de très hautes masses molaire (jusqu'à 2×10^6 g/mol) ont été obtenues pour ce type de polymère.

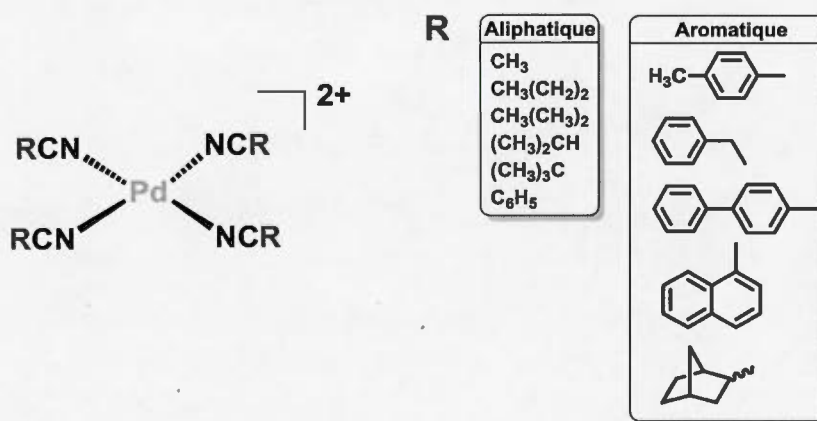


Figure 1.17 : Catalyseur $[\text{Pd}(\text{RCN})_4][\text{BF}_4]_2$ avec de nombreux ligands utilisés pour la polymérisation du NBE.

Du fait de la grande stabilité du catalyseur vis-à-vis des hétéroatomes, la polymérisation a également été réalisée en présence de 1000 équivalents d'eau. L'eau joue cependant le rôle d'agent de transfert diminuant ainsi les masses molaires⁸².

Puisque le catalyseur est stable dans l'eau, Perez a réalisé la première polymérisation catalytique en émulsion avec des oléfines. En utilisant le NBE et le catalyseur PdCl_2 , un latex constitué de nanoparticules très petites (5-20nm) et monodisperses a été obtenu (voir Fig 1.8)⁸³.

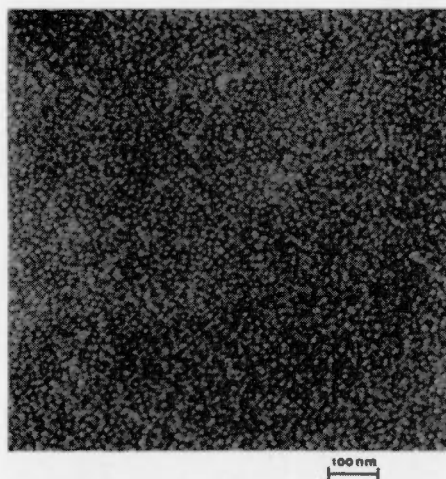


Figure 1.18 : Latex obtenu via la polymérisation du NBE en émulsion avec le catalyseur PdCl_2 ⁸³.

Des catalyseurs à base de nickel ont commencé à voir le jour en 1993 suite à une étude de Novak (voir Fig. 1.19)⁸⁴.

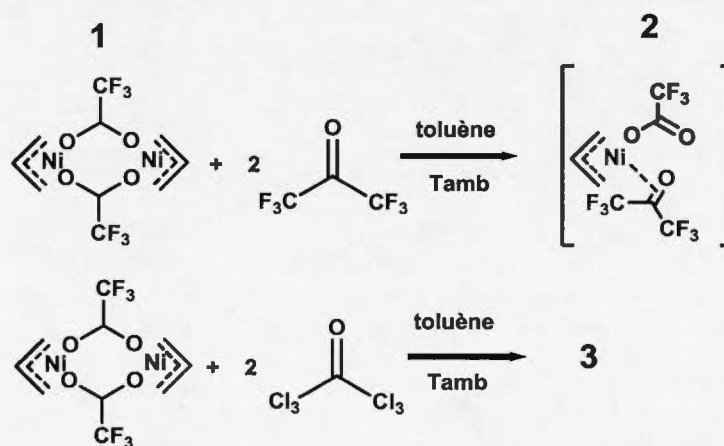


Figure 1.19 : Premier catalyseur à base de nickel capable de polymériser le NBE.

Avec un rapport monomère/catalyseur ≈ 100 , des rendements de 60% ont été obtenus avec le catalyseur **2** et 70% pour le catalyseur **3**. Cependant le catalyseur **1** est inactif, alors qu'il est actif pour la polymérisation du butadiène. Peu d'informations sont disponibles sur la polymérisation et sur les polymères obtenus.

Par la suite, trois études parues simultanément ont présenté l'utilisation du MAO comme cocatalyseur avec les précatalyseurs à base de nickel et palladium^{61,85,86}. Ces études sont en rupture avec les travaux précédents, car des activités catalytiques aussi importantes que 10^7 g_{polymère}/mol_{Ni}/h et 10^8 g_{polymère}/mol_{Pd}/h avec des catalyseurs de nickel et de palladium respectivement sont atteintes.

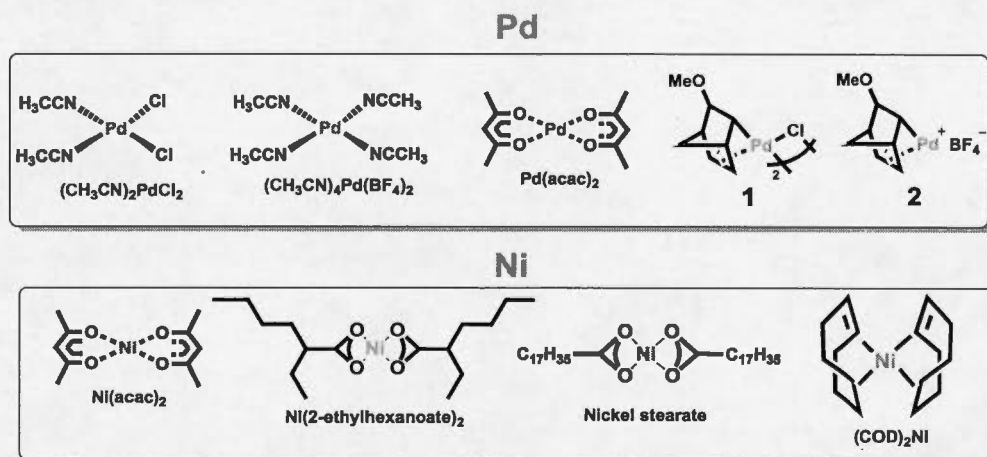


Figure 1.20 : Catalyseurs Pd et Ni utilisés dans les trois études^{61,85,86}.

Dans l'étude de Heitz, la polymérisation du NBE est réalisée avec et sans MAO à différents ratios monomère/catalyseur ($1/500 \rightarrow 1/100\,000$, catalyseur **1** dans la Fig. 1.20) et en fonction de la quantité de MAO utilisé (voir tableau 1.1)⁸⁶. Lorsque le rapport de monomère/catalyseur est très élevé, la quantité de MAO doit être très grande pour pouvoir atteindre de hautes activités. Pour exemple, le catalyseur **2** présente des activités 60 fois plus élevées que le catalyseur **1** mais est 1700 fois moins actif que le catalyseur **1** combiné avec le MAO (voir tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Influence de l'utilisation du MAO avec le pré-catalyseur 1

Pd/Monomère ratio mole	Pd/Al Ratio mole	Co-catalyseur	Temps de réaction	Rendement (%)
1/500	-	-	20 heures	50
1/500	-	-	5 jours	97
1/500	1/200	MAO	1 min	95
1/1 000	1/200	MAO	1 min	98
1/10 000	1/600	MAO	3 min	76
1/100 000	1/6 000	MAO	2 min	48
1/100 000	1/6 000	MAO	4 min	83
1/100 000	1/1 500	MAO	1 heure	2

1.4.3 Conclusion

Jusqu'à la fin des années 90, très peu d'études portaient sur l'utilisation des catalyseurs au palladium et au nickel pour la polymérisation vinylique du NBE⁵⁵. Les études se basaient beaucoup sur l'utilisation des métallocènes qui, bien que capables de copolymériser l'éthylène avec le NBE, avaient beaucoup de mal à homopolymériser le NBE. Les années 2000 ont été marquées par le début de la course au développement de nouveaux catalyseurs à base de Pd et Ni, pour la copolymérisation de l'éthylène avec des oléfines fonctionnalisées. Les énormes connaissances acquises en quelques années seulement sur l'utilisation des métaux mous et le développement de leurs ligands ont permis de développer en parallèle une multitude de catalyseurs très efficaces pour l'homopolymérisation du NBE. Aujourd'hui, les catalyseurs développés présentent des activités extrêmement élevées avec plus de $10^9 \text{ g}_{\text{polymère}}/\text{mol}_{\text{métal}}/\text{h}$ pour les catalyseurs au palladium. D'autres métaux ont également été utilisés pour former des catalyseurs pour la polymérisation du NBE. On retrouve principalement le cuivre et le cobalt qui ont permis d'obtenir des activités très intéressantes ($3.16 \times 10^5 \text{ g}_{\text{polymère}}/\text{mol}_{\text{Cu}} \cdot \text{h}$ ⁸⁷ et $3.9 \times 10^7 \text{ g}_{\text{polymère}}/\text{mol}_{\text{Co}} \cdot \text{h}$ ⁸⁸). Les catalyseurs à base de nickel sont les plus actifs et permettent d'obtenir facilement des activités supérieures à $10^7 \text{ g}_{\text{polymère}}/\text{mol}_{\text{Ni}} \cdot \text{h}$ avec un maximum relevé à $4.96 \times 10^9 \text{ g}_{\text{polymère}}/\text{mol}_{\text{Ni}} \cdot \text{h}$ ⁸⁹. Malgré les excellentes activités obtenues, ces systèmes

catalytiques présentent comme inconvénient majeur l'utilisation de grandes quantités de MAO, un réactif dispendieux et pyrophorique. Sans le MAO, ces catalyseurs sont très peu actifs. Les catalyseurs à base de palladium peuvent atteindre des activités de plus de 10^9 g_{polymère}/mol_{Pd}·h sans MAO à partir de rapports monomère/catalyseur extrêmement hauts $\geq 200\,000$ ^{90,91}. La quantité de catalyseur devient alors dérisoire.

Sachant que le but de l'étude est d'obtenir des polyNBEs fonctionnalisés pour former des matériaux fonctionnels, il est inutile et serait très délicat de recenser tous les catalyseurs développés pour la polymérisation du NBE. Les revues très complètes de Janiak et Gao énumèrent une grande partie de ces catalyseurs avec les ligands développés spécialement pour la polymérisation du NBE^{13,32,55}. La Fig. 1.21 représente les fourchettes d'activités obtenues pour les métaux les plus actifs pour l'homopolymérisation du NBE.

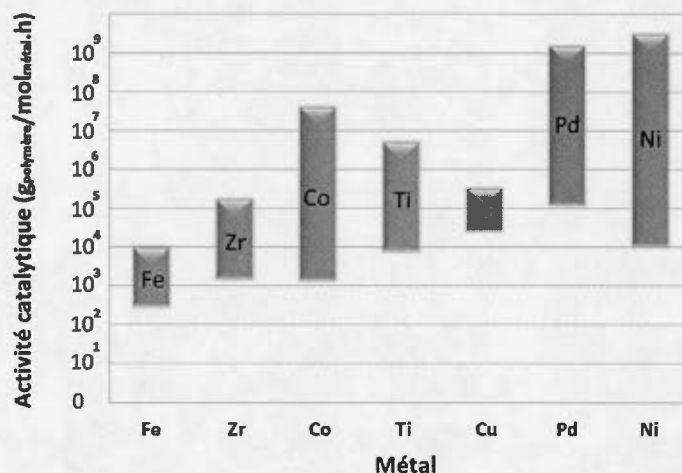


Figure 1.21 : Les barres bleues représentent la plage d'activité obtenue pour chaque métal. Adaptation de la publication¹³ avec des modifications apportées sur les activités pour le palladium et le nickel.

1.5 (Co)polymérisation vinylique des NBEs fonctionnalisés

Comme vu précédemment, de nombreux catalyseurs permettent aujourd'hui la polymérisation vinylique du NBE avec des activités très élevées. L'infime quantité de catalyseur nécessaire et le faible coût du NBE rendent le polyNBE très attractif. Malheureusement, du fait de la rigidité de sa chaîne, ce polymère est très cassant, peu soluble, très visqueux en solution (donc difficile à mettre en forme) et possède une faible tendance à l'adhésion. Afin de pouvoir l'utiliser dans de multiples applications industrielles, il est primordial de résoudre ces problèmes. Pour cela il est nécessaire d'introduire des fonctionnalités dans la chaîne principale par le biais de NBEs polaires. Cependant, deux principaux problèmes se posent à l'insertion de ces monomères. Premièrement, les systèmes catalytiques pour la polymérisation des NBEs utilisent généralement de très grandes quantités de MAO. Ce co-catalyseur réagit violemment en présence d'hétéroatomes d'où l'impossibilité de son utilisation avec les NBEs fonctionnalisés. Deuxièmement, les quelques systèmes catalytiques qui fonctionnent en absence de MAO sont désactivés du fait de la réactivité des hétéroatomes sur le métal.

Avant de considérer les mécanismes de désactivation par des NBEs polaires, il faut mentionner comment ces monomères sont synthétisés. La stéréochimie des monomères dictée par leur synthèse aura un impact très important sur ce mécanisme de désactivation.

1.5.1 Synthèse des NBEs fonctionnalisés

L'un des atouts du NBE et de ses dérivés vient de sa synthèse par simple Diels-Alder à partir de molécules élémentaires et/ou directement issues du pétrole. Cette réaction d'addition concertée 4+2 met en jeu un alcène (diénophile) pauvre en électrons et un diène, riche en électrons. Dans le cas des NBEs, le cyclopentadiène (CPD) correspond au diène. Cette molécule est directement obtenue par craquage du DCPD lui-même obtenu par distillation du pétrole. Le diénophile dépend de la fonctionnalité

que l'on veut insérer dans le NBE. Généralement des oléfines α,β insaturées sont utilisées tels les acrylates ou l'anhydride maléique. La réaction est très exothermique, et ne nécessite pas de catalyseur. De plus la synthèse peut être réalisée sans solvant⁹². La purification peut se faire très facilement par une simple distillation du fait de la grande différence des températures d'ébullition entre les réactifs et les NBEs fonctionnalisés obtenus. Ainsi la synthèse est simple et efficace. Ces caractéristiques sont des principes majeurs de la « chimie verte ». Dans le cas de diénophiles plus riches en électrons, tel l'alcool allylique ou le bromure allylique, la synthèse suit le même protocole, mais de hautes températures sont nécessaires.

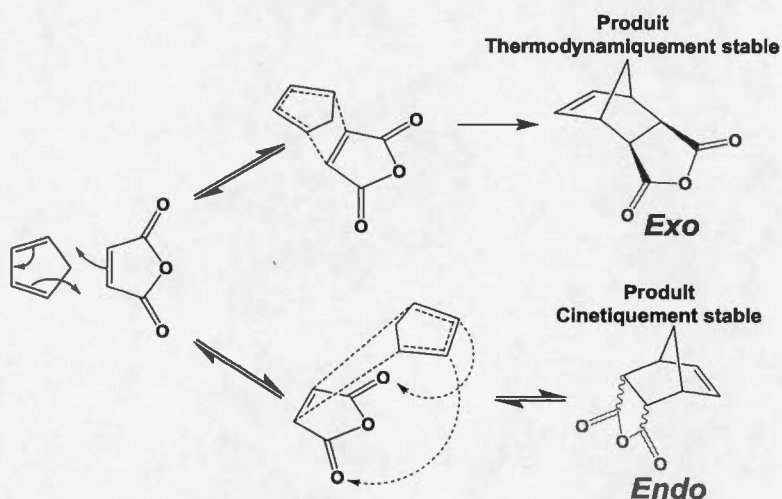


Figure 1.22 : Détails de la synthèse de l'anhydride carbique par réaction de Diels-Alder. Le recouvrement des orbitales du cyclopentadiène et des orbitales des groupements carbonyles conduit à la formation plus rapide (cinétique) de NBE(anhydride) en position *endo* qu'en *exo*.

La réaction de Diels-Alder conduit à un mélange d'isomères *endo* et *exo* (Fig 1.22). Le produit *endo* est le premier produit formé (produit cinétique), et le produit *exo* est le produit thermodynamique, ce qui implique que le produit *endo* peut se dissocier pour reformer du DCPD et du diénophile, qui éventuellement reforme le produit *exo*. Dans des conditions « normales » de synthèse, la forme *endo* est toujours majoritaire

(voir Fig 1.23). Pour la majorité des acrylates, le rapport *exo/endo* sera autour de 20/80 alors que pour l'anhydride maléique, le rapport sera autour de 2/98^{92,93}.

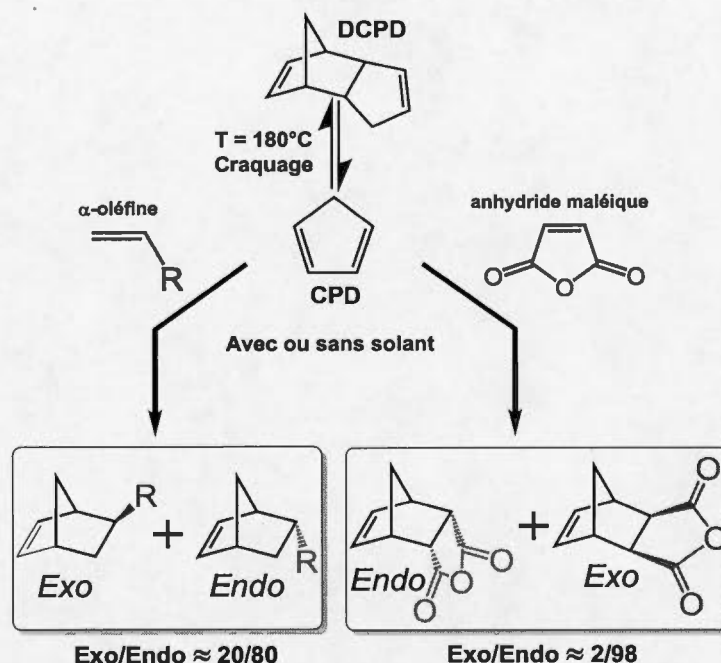


Figure 1.23 : Synthèse des NBEs fonctionnalisés et représentation de ses formes *exo* et *endo*.

On verra par la suite que les NBEs dont la fonction est en position *endo* sont très difficiles à insérer contrairement à leurs homologues *exo*. Sachant que la réaction de Diels-Alder permet d'accéder majoritairement à des isomères *endo*, des techniques ont été développées afin de séparer des formes *exo* afin d'obtenir des NBEs fonctionnalisés seulement sous la forme la plus réactive (*exo*) ou afin d'enrichir le mélange en forme *exo*.

Dans le cas simple de l'anhydride carbique (NBE(anhydride)), il suffit simplement de le chauffer pendant plusieurs heures à 180°C pour favoriser la réaction de rétro Diels-Alder, permettant ainsi au produit thermodynamiquement stable de se former. A la fin du chauffage, un mélange *endo/exo* plus riche en *exo* est obtenu et les isomères peuvent être séparés par une série de recristallisations⁹⁴. Par la suite il est possible de

modifier le NBE(anhydride) par exemple en le faisant réagir avec des alcools, des amines ou en le réduisant afin d'obtenir toute une gamme de NBEs fonctionnalisés sous forme *exo* (voir Fig. 1.24)^{95,96}.

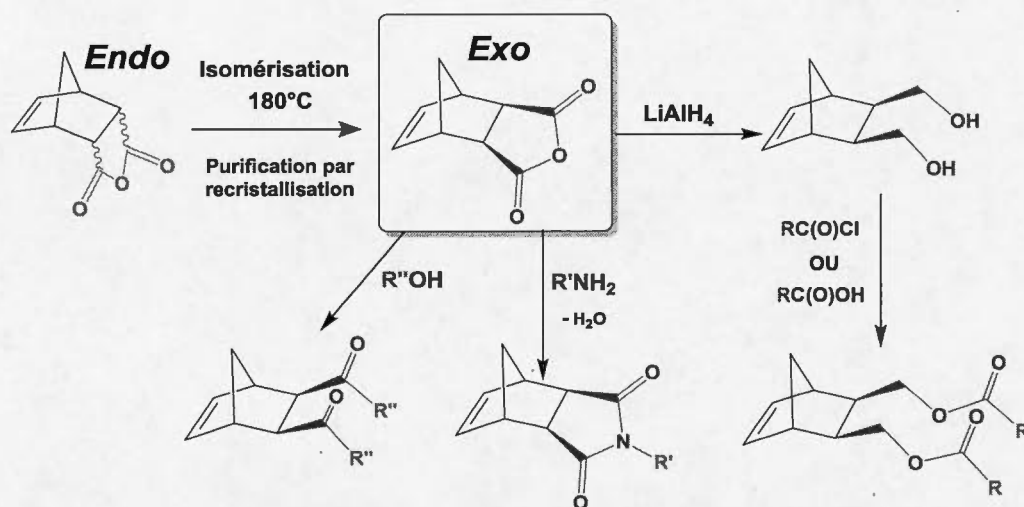


Figure 1.24 : Synthèses de NBEs hautements fonctionnalisés à partir du NBE(anhydride) 100% *exo*.

Dans le cas du norbornène-5-carboxylique acide (NBE(CO_2H)), on peut partir du norbornène-5-tert-butyle ester (NBE(CO_2tBA)) afin d'isomériser une partie des isomères *endo* en *exo* dans des conditions basiques (tautomérisation céto-énolique). Ensuite on obtient le NBE(CO_2H) par hydrolyse acide et on sépare les isomères par réaction d'iodolactonisation, qui ne se produit qu'avec l'isomère *endo*. L'iodolactone est soluble en milieu organique, alors que NBE(CO_2H) est soluble dans l'eau en milieu basique. La séparation de ces deux isomères conduit au NBE(CO_2H) 100% *exo*. La fonctionnalité acide peut être ensuite être modifiée pour obtenir un alcool, halogène, etc (voir Fig. 1.25)⁹⁷.

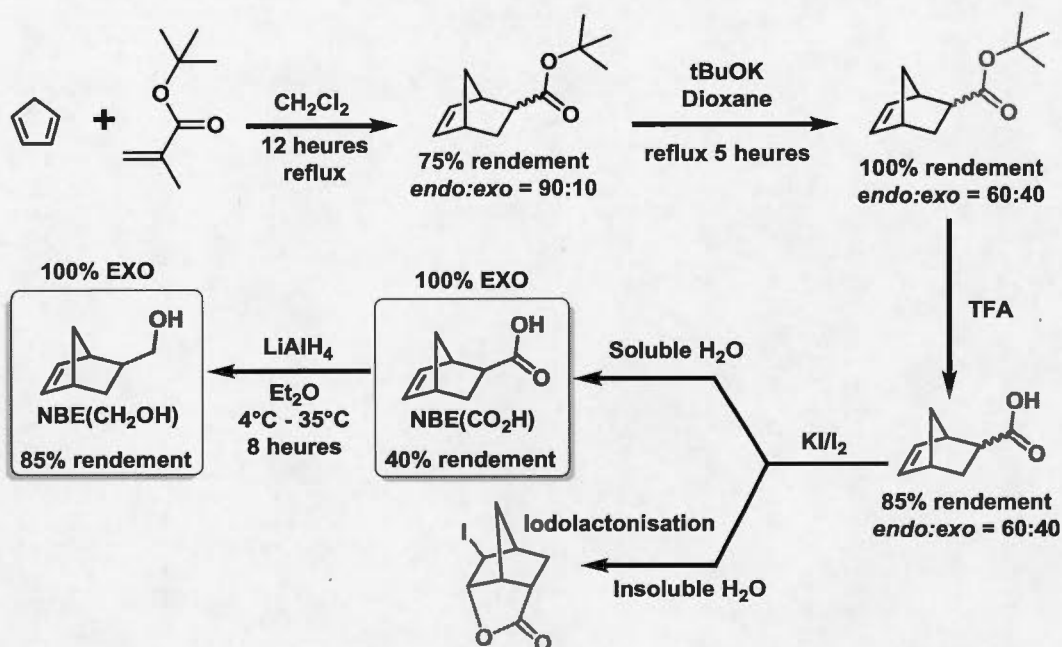


Figure 1.25 : Processus d'isomérisation et de séparation de plusieurs NBEs fonctionnalisés⁹⁷.

Il est également possible de simplement séparer les isomères par chromatographie sur colonne mais cette technique devient rapidement très coûteuse pour la séparation de grosses quantités de monomère.

Bien que ces méthodes soient efficaces, elles ajoutent de nombreuses étapes de synthèse/purification qui induisent d'importants coûts et donc rendent le procédé beaucoup moins intéressant pour l'industrie. C'est pourquoi, l'objectif visé est de développer de nouveaux systèmes catalytiques capables de polymériser aussi bien les isomères *endo* qu'*exo* afin de pouvoir utiliser directement les monomères obtenus par Diels-Alder.

1.5.2 Mécanismes de désactivation durant la polymérisation des NBEs fonctionnalisés

La baisse de l'activité des catalyseurs lors du passage du NBE à des NBEs fonctionnalisés est le principal obstacle dans la formation de polyNBEs fonctionnels. La compréhension de l'influence des fonctionnalités sur la baisse d'activité est primordiale pour pouvoir développer de nouveaux systèmes catalytiques plus efficaces à l'avenir.

Risse fût le premier à remarquer la plus grande réactivité des NBEs fonctionnalisés contenant des esters en position *exo* par rapport à leur homologue sous forme *endo*⁹⁸. Il fit la même constatation avec le DCPD qui ne comporte aucun hétéroatome mais dont la double liaison peut se trouver soit en position *endo* soit *exo*. Les orbitales π de cette double liaison peuvent également se coordonner sur le métal et gêner l'insertion comme peuvent le faire les hétéroatomes. Lors de la polymérisation du DCPD 100% *exo*, le rendement est presque quantitatif en environ 30 minutes alors qu'avec le 100% *endo* seulement 13% de polymère est obtenu après 24 heures^{82,99}. Sur le tableau 1.2 on constate une forte diminution du rendement et des masses molaires lors de l'utilisation d'isomère *endo* en comparaison à l'utilisation des *exo*. Le second point fondamental soulevé par Risse est la diminution draconienne de l'activité d'insertion des NBEs ester par rapport au NBE non fonctionnalisé. En comparaison, dans les mêmes conditions de polymérisation en seulement 1-2min le rendement de polymérisation du NBE atteint 50% alors que pour les NBEs esters il faut une dizaine d'heures pour atteindre le même rendement. Malgré la faible activité catalytique pour insérer ces monomères polaires, le catalyseur permet néanmoins de polymériser et copolymériser tout une gamme de NBEs fonctionnalisés avec des fonctions tel que des acides et des esters¹⁰⁰.

Tableau 1.2 : Polymérisation de plusieurs NBEs fonctionnalisés contenant différents ratio *exo/endo*, avec le catalyseur $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$. R représente la fonctionnalité portée par le NBE(OCOR) dans la Fig. 1.30⁹⁸.

R	[M]/[Cata]	<i>exo/endo</i>	Mn (g/mol)	Rendement (%)
CH₃	100	20 : 80	3 900	22
		100 : 0	11 000	79
	1000	20 : 80	- ^b	- ^b
		100 : 0	138 000	81
n-C₄H₉	100	20 : 80	5 900	24
		100 : 0	14 000	79
	1000	20 : 80 ^a	32 000 ^a	25 ^a
		100 : 0	163 000	82
C₆H₅	100	20 : 80	4 200	24
		100 : 0	14 000	70
	1000	20 : 80	- ^b	- ^b
		100 : 0	142 000	70

[M]/[Cata] = Monomère/Catalyseur (mol/mol) ; 16h à 20°C ; composition en *exo/endo* = 20/80 ; a) rapport Monomère/catalyseur = 900/1 ; b) non donné

Dans un autre article, Risse présente la polymérisation vivante du NBE⁸⁰. Lors de l'utilisation de NBEs fonctionnalisés, il constate également le caractère vivant à condition d'utiliser les isomères *exo* (voir Fig. 1.26). À l'opposé, l'utilisation des isomères *endo* entraîne la perte du caractère vivant, comme le démontre une importante dispersité ($\mathcal{D} \approx 1,6 - 2,5$).

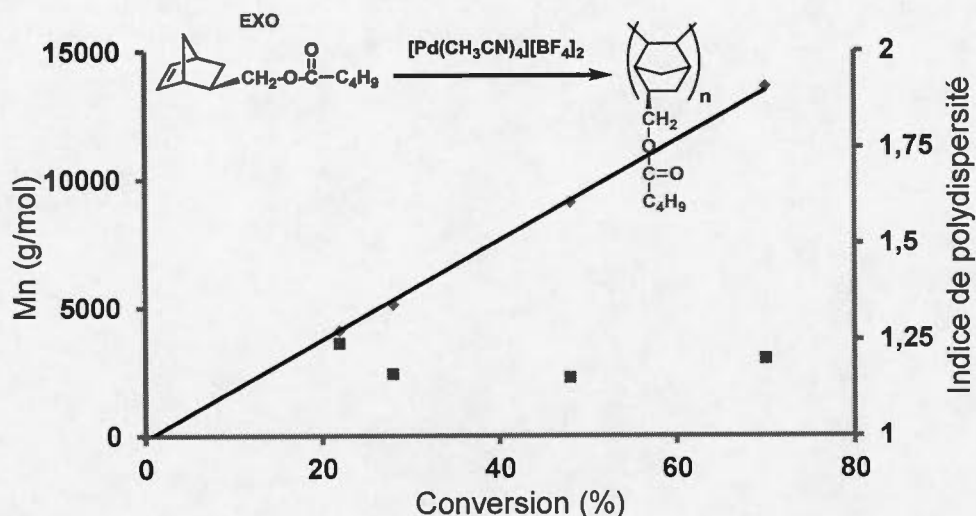
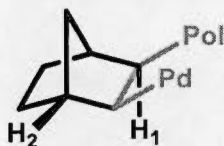


Figure 1.26 : Evolution des masses molaires et de l'indice de polydispersité en fonction de la conversion en NBE polaire 100% *exo*.

Enfin, Risse démontra aussi que l'insertion de l'atome de palladium se fait en position *cis-exo* sur le norbornène, en accord avec les travaux de Powell sur des molécules modèles^{54,101}.

Insertion en *exo*



Pol = Polymère

Figure 1.27 : Insertion en position *cis-exo* du métal sur le NBE⁵⁴.

Sen a utilisé un complexe à base de platine pour tenter d'élucider les raisons du manque de réactivité des monomères *endo*. Les complexes de platine sont similaires à ceux de palladium, mais ils sont nettement moins réactifs, ce qui permet d'isoler des intermédiaires lors de la réaction. Il s'est aperçu de la formation d'une espèce chélate après l'insertion en *cis-endo* d'un NBE fonctionnalisé en *endo* comme indiqué sur la Fig. 1.28⁹⁰. Il déduit que ce chélate devrait également être formé lors de l'utilisation

du catalyseur au palladium ce qui expliquerait en partie la diminution d'activité. Néanmoins, cette publication est étonnante car elle indique que le monomère est inséré par la face *endo*, alors que toutes les études sur la stéréochimie d'insertion ont montré que l'insertion se produit par la face *exo*.

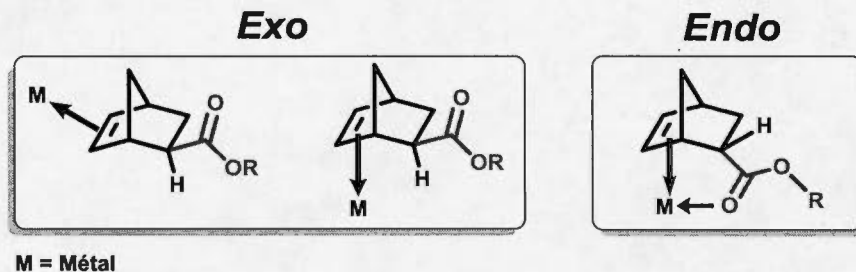


Figure 1.28 : À gauche : la formation du chélate sur le métal n'est pas possible car le carbonyle en position *exo* est trop loin du métal; à droite : si l'insertion du NBE fonctionnalisé en position *endo* se fait en *cis-endo* alors il y a formation du chélate sur le métal via la coordination avec le carbonyle de la fonctionnalité du NBE.

Sen a également remarqué, tout comme Risse, une baisse très significative de l'activité d'insertion des NBEs fonctionnalisés sous forme *endo* comparé à leurs homologues sous forme *exo*. La diminution de l'activité est encore plus marquée lorsque les NBEs fonctionnalisés sous forme *endo* ou *exo* sont comparés au NBE. Ainsi, la réactivité des norbornènes suit le schéma suivant : NBE >> NBE fonctionnalisé *exo* > NBE fonctionnalisé *endo*. Sachant que la formation d'un chélate est impossible pour des raisons géométriques lors de l'utilisation des isomères *exo*, Sen a conclu que la perte d'activité doit être liée à une simple coordination du carbonyle de la fonctionnalité du NBE sur le métal. Pour vérifier cette hypothèse, il a effectué la polymérisation du NBE en présence d'une grande quantité d'acétate d'éthyle ce qui entraîna une très forte baisse d'activité, validant ainsi sa théorie.

Quelques années plus tard Sen fit ressortir d'autres facteurs responsables de la diminution de l'activité¹⁰². En utilisant des NBEs comportant des chaînes alkyles sans groupement polaires et donc sans possibilité de se coordonner au métal, il a aussi

observée une différence de réactivité très marquée entre les isomères *exo* et *endo*. Également, il note que plus la chaîne alkyle est grande, plus l'activité diminue. Dans cette étude, Sen propose que lors de l'insertion du Pd sur la double liaison, le carbone de la double liaison va être réhybridé en carbone sp^3 ce qui va induire une gêne stérique si la fonctionnalité du NBE est en position *endo* et donc va entraîner une diminution de la vitesse de polymérisation comme représenté dans la Fig. 1.29.

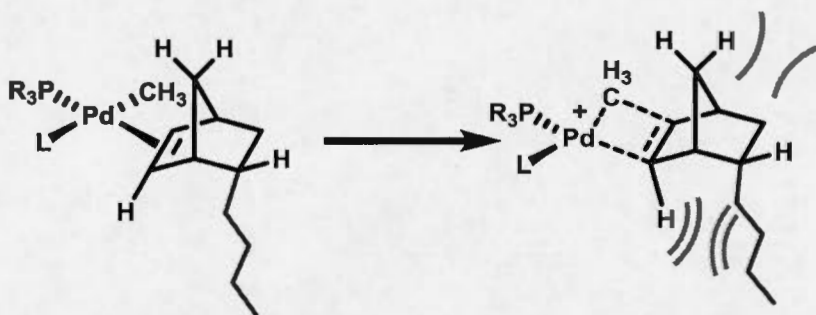


Figure 1.29 : Du fait de son encombrement stérique, la chaîne alkyle gêne l'hybridation sp^3 résultant de l'insertion du métal sur la double liaison d'où la difficulté d'insertion des monomères et donc la diminution d'activité.

Avec le même catalyseur que Sen, Nozaki est arrivée à des conclusions assez différentes¹⁰³. Elle a montré que l'insertion consécutive de deux NBEs avec des fonctionnalités ester en position *exo* était 2 fois plus rapide que l'insertion de leurs homologues *endo* (voir Fig. 1.30). Cependant il est également à noter que la vitesse de polymérisation d'un mélange 50:50 *exo:endo* est quasiment la même que celle du monomère 100% *exo*. Par le biais d'une étude cristallographique des espèces formées après la toute première unité monomère insérée, il ressort l'insertion du palladium se produit sur la face *exo* que ce soit en utilisant des monomères fonctionnalisés en *exo* ou *endo* ce qui est en contradiction avec l'étude précédente de Sen. Au vu de ces publications contradictoires, il est clair que les raisons sous-jacentes du manque de réactivité du monomère *endo* sont assez nébuleuses.

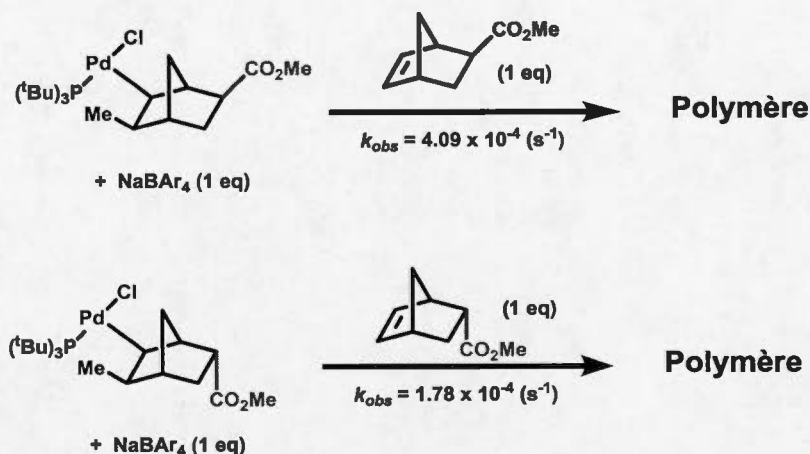


Figure 1.30 : Vitesse d'insertion de NBE(CO₂Me) *exo* versus NBE(CO₂Me) *endo*.

Dans les sections suivantes, nous allons faire l'inventaire des catalyseurs qui permettent de polymériser des NBEs fonctionnels.

1.5.3 Catalyseurs à base de palladium

Schultz a été le premier à exposer la polymérisation des NBEs fonctionnalisés avec le simple complexe PdCl₂⁴ – ce catalyseur a des activités faméliques. Risse a démontré que le catalyseur [Pd(CH₃CN)]₄[BF₄]₂ dans le nitrométhane⁹⁸ est nettement plus actif, et permet la polymérisation de NBEs contenant des fonctions esters plus ou moins encombrées. La découverte de ce catalyseur est intéressante. Il fait partie des catalyseurs 'nus' (naked catalysts, PdS₄²⁺, 2X⁻) dans le sens où l'ion métallique, Pd²⁺, est seulement entouré de molécules de solvant (S, ici l'acétonitrile). De plus, le contre-ion (X⁻) est supposé être faiblement coordinant. La majorité des travaux suivants utilisent des catalyseurs nus, ou des dérivés simples de ces derniers. Néanmoins, plusieurs questions se posent quant à leur utilisation. Premièrement, comment la liaison métal-carbone se forme-t-elle? Secondement, comment s'assurer de la solubilité du catalyseur (ionique) en solvant organique.

Avec ce catalyseur, des polymères ayant une large gamme de T_g ont été obtenus en modifiant la taille du substituant présent sur le NBE ($-40^\circ\text{C} \leq T_g \leq 268^\circ\text{C}$: voir Fig. 1.31). Ce changement de T_g a également été relevé dans d'autres études avec l'utilisation d'autres substituants^{104,105}. Cette baisse de la T_g vient de la « plastification » du polymère c'est-à-dire que les fonctionnalités pendantes le long de la chaîne principale vont solubiliser et augmenter la mobilité des chaînes.

R	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₇ H ₁₅	n-C ₉ H ₁₉	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	3-NO ₂ -C ₆ H ₄
$T_{\text{dec}} (^\circ\text{C})$	349	343	344	346	339	331	285
$T_g (^\circ\text{C})$	268	124	-25	-40	193	172	144

Figure 1.31 : Propriétés thermiques de différents polyNBES contenant des fonctionnalités plus ou moins encombrantes influençant la T_g .

Comme vu dans la partie portant sur les mécanismes de désactivation, la polymérisation des monomères *exo* est vivante avec ce catalyseur. Risse exploita cette propriété pour préparer pour la première fois des copolymères à blocs avec deux types de NBES fonctionnalisés (voir Fig. 1.32).

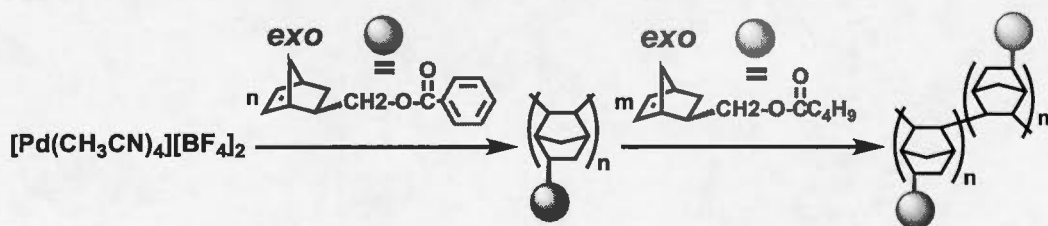


Figure 1.32 : Polymérisation successive de deux différents types de NBES (100% *exo*) pour former un copolymère à blocs grâce au caractère vivant de la polymérisation.

Le travail de Risse a été essentiel pour le développement de polyNBEs fonctionnels. Néanmoins, certaines difficultés se doivent d'être soulignées. Tout d'abord, le monomère NBE(CH₂OCOR) ne peut être préparé facilement par réaction de Diels-Alder car l'ester vinylique correspondant n'est pas un bon diénophile. Ensuite, il est difficile d'obtenir ce monomère sous forme 100% *exo* (voie iodolactonisation). Enfin, parmi les NBEs fonctionnalisés, le NBE(CH₂OCOR) est le plus facilement polymérisable car la fonctionnalité carbonyle (C=O) est éloignée du squelette norbornène. Ainsi, on voit que si les travaux de Risse ont permis de démontrer la faisabilité de la polymérisation des NBEs fonctionnels, de nombreuses difficultés restent à combler.

En 1996, Risse proposa un nouveau genre de catalyseur 'nu' à base de palladium, (η^3 -allyl)PdS₂⁺ X⁻. Ce type de catalyseur s'est avéré être efficace pour la polymérisation des NBEs fonctionnalisés même sous leur forme *endo*^{106,107}. Ainsi, à la différence du catalyseur [Pd(CH₃CN)]₄[BF₄]₂, une liaison métal – carbone est maintenant présente dans ce nouveau type de catalyseur. Deux types de contre ions ont été utilisés, soit le SbF₆⁻ et le BF₄⁻. Le SbF₆⁻, plus volumineux et moins coordonnant permet d'obtenir les meilleures activités (voir tableau 1.3). Le rôle du solvant, S, est important puisqu'en plus de solubiliser le catalyseur, il joue aussi le rôle de ligand comme représenté dans le Fig. 1.33.

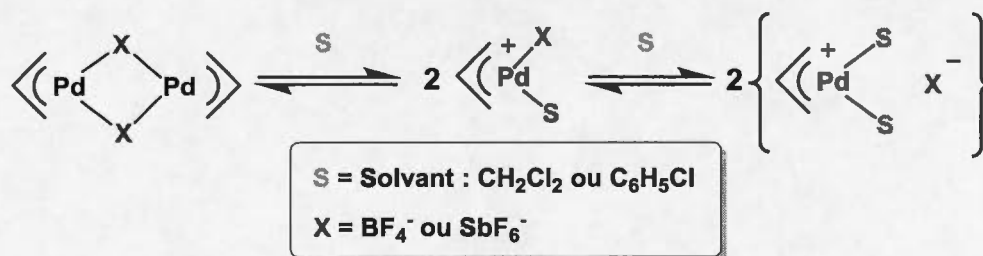


Figure 1.33 : Equilibre suggéré par Risse de l'échange rapide entre les espèces en solution pour le catalyseur (η^3 -Allyl)palladium(II) activé par un contre ion¹⁰⁶.

Tableau 1.3 : Différence de réactivité entre différents catalyseurs ‘nus’ et influence

Monomère ^a	Catalyseur ^b	Tps (h)	Mn (g/mol)	M _w /M _n	Rendement (%)
1	[Pd(CH ₃ CN) ₄][BF ₄] ₂	16	3 900	1.56	22
1	(η^3 -Allyl)Pd(BF ₄)	18	9 700	2.18	74
1	(η^3 -Allyl)Pd(SbF ₆)	18	25 000	2.19	99
2	[Pd(CH ₃ CN) ₄][BF ₄] ₂	-	- ^c	-	0
2	(η^3 -Allyl)Pd(BF ₄)	90	4 600	2.20	59
2	(η^3 -Allyl)Pd(SbF ₆)	90	7 100	1.70	68

a) Le rapport *endo/exo* = 80/20 pour les deux monomères fonctionnalisés. b) Rapport monomère/catalyseur : 50/1 ; T= 20°C. c) Le temps n’est pas donné mais le catalyseur est inactif avec ce monomère. Monomère 1 : NBE[CH₂OCO(C₉H₁₉)] Monomère 2 : NBE(CO₂Me)

du contre ion SbF₆⁻ et BF₄⁻.

La différence de réactivité entre le catalyseur [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂ et le catalyseur (η^3 -allyl)PdS₂⁺ X⁻ est présentée dans le tableau 1.3. Même en présence d’une grande quantité d’isomère *endo*, le catalyseur (η^3 -allyl)PdS₂⁺ X⁻ (X⁻ = SbF₆⁻) permet la polymérisation quantitative du monomère NBE[CH₂OCO(C₉H₁₉)] (Tableau 1.3, *endo/exo* = 80/20). Lorsque qu’un mélange 50:50 (mol %) de NBE et de NBE(CO₂H) 100% *endo* est copolymérisé avec le catalyseur (η^3 -allyl)PdS₂⁺ X⁻ (X⁻ = SbF₆⁻), un copolymère contenant 20% mol d’unités NBE(CO₂H) est obtenu. Bien que le rendement soit seulement de 49%, on trouve une quantité significative d’unité NBE(CO₂H) dans le polymère, ce qui prouve que ce catalyseur est capable d’insérer des unités *endo*. D’autres papiers font référence à l’utilisation de ce catalyseur pour la polymérisation des NBEs fonctionnalisés^{30,108,109}. Cependant les rapports monomère/catalyseur utilisés sont toujours très bas et, la plupart du temps, les NBEs fonctionnalisés sont « dilués » avec du NBE afin d’augmenter l’activité ou encore sont utilisés sous leur forme *exo* plus active. Ainsi, on voit que les catalyseurs ‘nus’ de Pd donnent des résultats prometteurs, puisqu’ils permettent d’insérer des monomères fonctionnels *endo*, avec néanmoins une très faible activité.

Novak a démontré que l'on peut polymériser de façon vivante des oxa-NBEs et des norbornadiènes décorés de diesters avec le catalyseur $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (palladium(II) acétate) en émulsion¹¹⁰. Avec un rapport monomère/catalyseur de 200, le polymère fonctionnalisé a été obtenu en émulsion avec un rendement de 75% et des masses molaires de plus de 20 000g/mol. Novak suppose dans son étude que l'eau se coordine sur le Pd et augmente ainsi sa solubilité conduisant à une activité intéressante. Cependant très peu d'informations sont disponibles que ce soit sur les conditions expérimentales ou encore sur le mécanisme catalytique. Par la suite Novak a développé un nouveau catalyseur au palladium portant un ou deux ligand(s) σ,π -bicyclique(s) (voir Fig. 1.34)¹¹¹. Le ligand est sous forme de NBE portant une fonctionnalité dans lequel un côté du cycle est lié de façon covalente au métal et de l'autre côté la double liaison est coordonnée sur le métal. Cette coordination peut être brisée par l'approche d'une oléfine telle une ouverture et fermeture de porte. Ces catalyseurs sont particulièrement intéressants puisqu'en plus de promouvoir la polymérisation vivante du NBE et des NBEs fonctionnalisés ils permettent d'insérer une grande variété de NBEs.

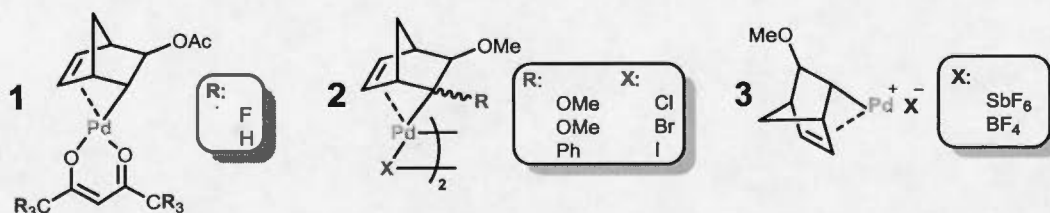


Figure 1.34 : (1) Catalyseurs au palladium avec un ligand σ,π -bicyclique et un ligand bidenté $\text{O}^{\wedge}\text{O}$; (2) Catalyseurs au palladium avec deux ligands σ,π -bicycliques; (3) Catalyseurs au palladium avec un ligand σ,π -bicyclique utilisé par Heitz^{30,86}.

Un dérivé plus actif de ce type de catalyseur a été développé par Heitz (voir Fig. 1.34 catalyseur **3**) pour la polymérisation de norbornènes fonctionnalisés^{30,86,94,105,112,113}. Cependant, dans chaque cas, soit les monomères étaient utilisés majoritairement sous leur forme *exo* soit ils étaient copolymérisés avec du NBE afin de contrebalancer la

faible activité pour insérer les NBEs fonctionnalisés. De plus, les rapports monomère/catalyseur employés étaient très faibles d'où la grande quantité de catalyseur nécessaire. Plusieurs de ces études se focalisent sur la synthèse de polyNBEs composés de deux fonctionnalités (voir Fig. 1.35). Dans chaque cas, ces polymères ont été obtenus à partir de monomères 100% *exo*^{94,105,112,113}. Ces polymères hautement fonctionnalisés sont particulièrement intéressants car ils voient leur solubilité fortement accrue dans de nombreux solvants et leur viscosité en solution est grandement diminuée facilitant ainsi leur mise en forme. L'insertion de ces fonctionnalités n'affecte que très peu les autres propriétés du polymère notamment avec des températures de dégradation et de transition vitreuse toujours très élevées (voir Fig. 1.35 : généralement $T_{deg} > 350^{\circ}\text{C}$ et $T_g \approx 200\text{-}350^{\circ}\text{C}$).

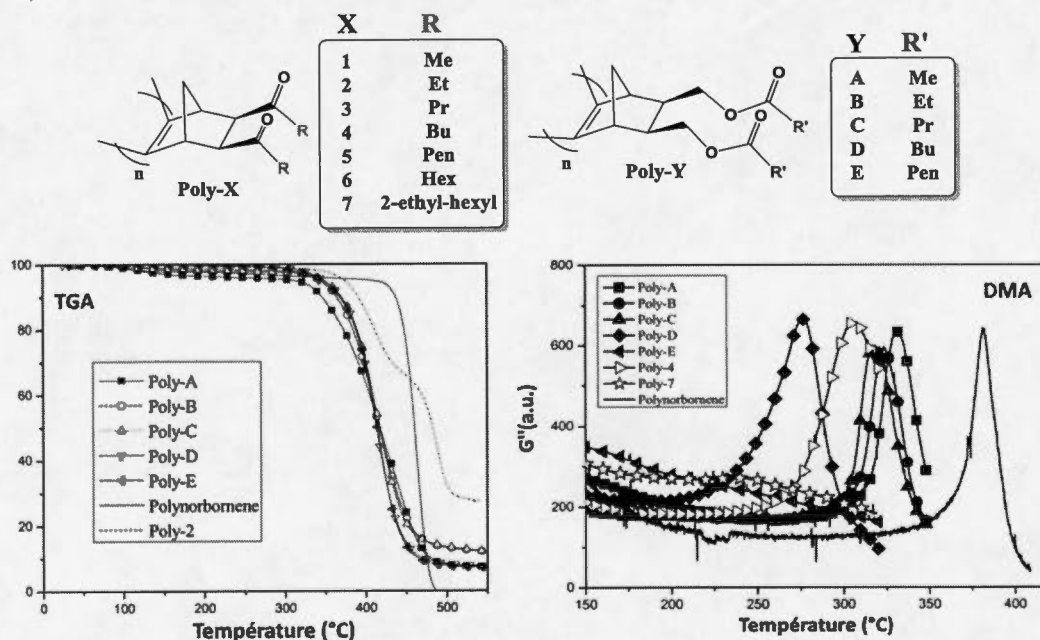


Figure 1.35 : Analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse mécanique dynamique (DMA) de différents polymères hautement fonctionnalisés contenant des chaînes alkyles pendantes plus ou moins longues¹¹².

Récemment, Yoon et Greiner ont présenté des polyNBes hautement fonctionnalisés ayant de très hautes propriétés mécaniques et des modules de Young atteignant 8 GPa¹⁰⁵.

Cette étude met en relation les fonctionnalités portées sur le squelette et les propriétés mécaniques et thermiques (voir Fig. 1.36 et Tab. 1.4). Pour cela, différents types de substituants encombrés accrochés au NBE soit via des esters, éthers ou encore des alkyles ont été utilisés. Sachant que ces polymères ont de très hautes T_g , on s'attend à garder ces propriétés mécaniques même à très hautes températures. Ce point sera exploité et étudié plus en détail dans le chapitre 3 de cette thèse.

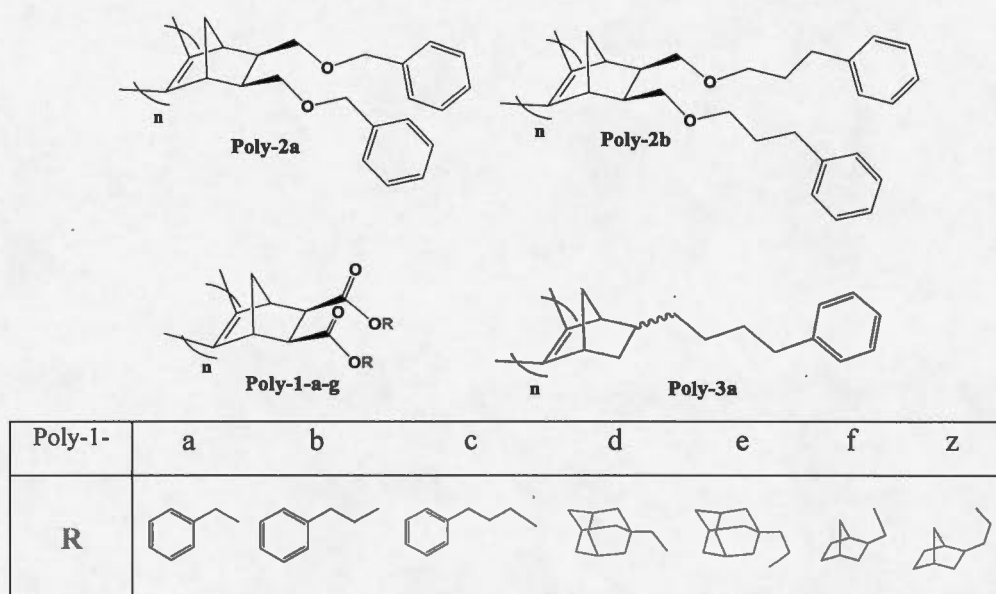


Figure 1.36 : Utilisation de substituants encombrés et cycliques afin de modifier les propriétés mécaniques des polyNBes.

Tableau 1.4 : Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la taille des groupements fonctionnels portés par les polyNBes. (polymères décrits Fig. 1.36).

Polymère	Rendement (%)	T _{d,5%} ^a (°C)	T _g (°C)	Dureté (GPa)	Module (GPa)
Poly-1a	69	350	277	0.164	4.33
Poly-1b	82	348	254	0.102	3.41
Poly-1c	82	333	200	0.098	3.25
Poly-1d	68	308	328	0.385	7.99
Poly-1e	71	300	300	0.357	7.58
Poly-1f	70	345	320	0.305	7.33
Poly-1g	75	315	260	0.212	4.87
Poly-2a	70	302	176	0.174	3.86
Poly-2b	90	323	134	0.091	3.53
Poly-3a	91	353	148	0.080	3.61

a. T_{d,5%} : température à laquelle le polymère a perdu 5% de masse en TGA.

Toujours en utilisant le catalyseur **3** (Fig. 1.34), Greiner a polymérisé des monomères contenant des espaceurs entre la fonctionnalité et le bicycle norbornène afin d'éviter la formation d'un chélate entre le Pd et le monomère. Bien que l'idée soit intéressante, une diminution importante de la T_g (<150°C) et des propriétés mécaniques est observée, à cause de ce groupement espaceur qui augmente la mobilité des chaînes. Malgré l'utilisation de cet espaceur, les activités ne sont pas très élevées. De plus, le monomère est plus complexe à synthétiser¹¹⁴.

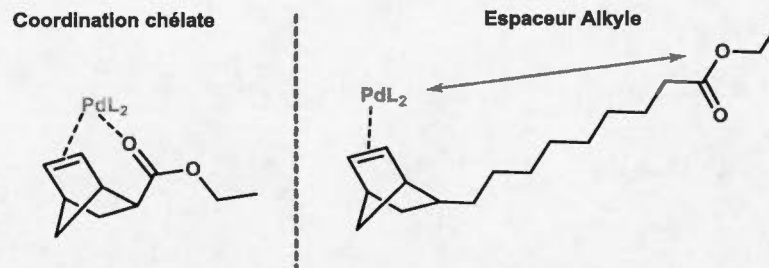


Figure 1.37 : À gauche, formation d'un chélate sur le métal. À droite, l'espaceur éloigne les hétéroatomes et empêche la chélation.

Chun a récemment introduit différents ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC) sur des catalyseurs nus (η^3 -allyl) $\text{PdS}_2^+ \text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{SbF}_6^-$) (voir Fig. 1.38)¹¹⁵. Ces nouveaux catalyseurs ont permis d'homopolymériser des NBEs ester que ce soit sous leur forme *exo* ou *endo*. Le norbornène-5-méthyle ester (NBE(CO_2Me)) 100% *endo* a pu être polymérisé avec un rendement de 45% à partir d'un rapport monomère/catalyseur de 100. Également la polymérisation du NBE(CO_2Me) 50% *exo* a été réalisée avec une faible quantité de catalyseur (monomère/catalyseur = 1000) mais des rendements inférieurs à 50% ont été obtenus. Cependant, l'activité décroît très rapidement lors de l'utilisation d'isomères majoritairement *endo*. L'importance du choix du solvant est également soulignée pour obtenir de hautes activités.

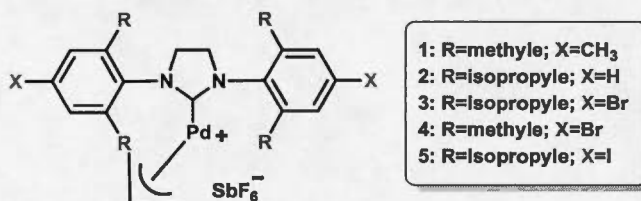


Figure 1.38 : Catalyseurs (NHC) $\text{Pd}(\text{allyl})\text{SbF}_6$ utilisés pour la polymérisation de NBEs fonctionnalisés.

Sen a proposé un nouveau catalyseur en faisant réagir le pré-catalyseur [(1,5-cyclooctadiene)(CH_3) $\text{Pd}(\text{Cl})$] avec le ligand triphénylphosphine, et en substituant le chlorure par un anion non coordonnant, le pentafluorophényle borate. Ce catalyseur

permet d'insérer une grande variété de NBEs fonctionnalisés^{90,102}. Ce catalyseur, bien qu'étant le plus actif pour la polymérisation du NBE avec une activité de 10^9 $g_{polymère}/mol_{Pd} \cdot h$, voit son activité diminuer fortement en présence de fonctionnalités polaires.

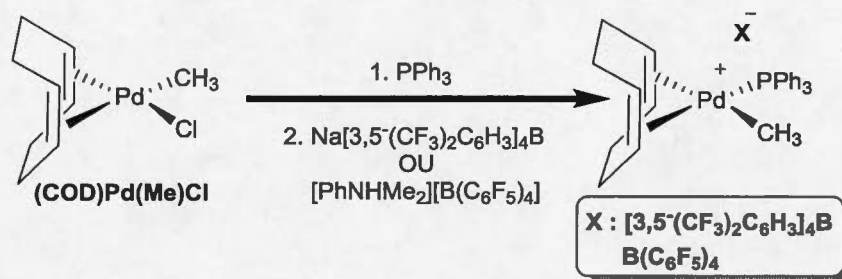


Figure 1.39 : Catalyseur utilisé par Sen pour la polymérisation vinylique de nombreux NBEs polaires et NBE.

De récentes études présentent l'utilisation d'autres catalyseurs pour la polymérisation du NBE et des NBEs fonctionnalisés avec des catalyseurs portant de nouveaux ligands N^O, N^N et cyclopentadiényle^{91,116–119}. Bien que la majorité du temps de très bonnes activités soient obtenues pour la polymérisation du NBE, ces catalyseurs ne promeuvent la polymérisation de NBEs fonctionnalisés avec seulement de très faibles rendements (<15%).

En 2012, Wakatsuki a développé un nouveau catalyseur au palladium présentant d'excellents résultats pour la polymérisation du NBE(CO₂Me) et également du 5-vinyl-norbornène (NBE(vinyl))¹²⁰. Ce catalyseur est préparé *in situ* par un mélange équimolaire de bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) (Pd(dba)₂), de tricycloposphine et de [CPh₃][B(C₆F₅)₄] chauffé entre 40 et 70°C. Les résultats de polymérisation du NBE(vinyl) sont très intéressants car ce monomère possède une double liaison pendante également en position *endo* ou *exo*. Du fait de la plus grande réactivité des espèces *exo* par rapport aux espèces *endo*, déterminée par RMN ¹H, Wakatsuki conjecture la formation d'un chélate sur le métal lors de l'utilisation des formes *endo*. Cependant des rendements élevés ont quand même été obtenus avec une

faible quantité de catalyseur (voir Tab. 1.5). Ce catalyseur est très sélectif puisqu'il permet d'insérer seulement la double liaison du NBE et laisse la double liaison pendante intacte. A ce jour c'est le seul catalyseur présentant cette sélectivité. Dans le cas général, les doubles liaisons pendantes sont insérées, mais elles mènent ensuite à une élimination β -H (transfert de chaîne). Nous verrons plus tard dans le chapitre 3 de cette thèse que le polymère NBE(vinyl) est extrêmement intéressant du fait de la possibilité de le post-fonctionnaliser facilement. L'homopolymérisation du NBE(CO₂Me) a conduit aux meilleurs rendements jusque-là rapporté pour des NBEs fonctionnalisés. Il a même été possible d'obtenir 75% de polymère à partir d'un monomère contenant plus de 93% d'isomère *endo* et cela avec un rapport monomère/catalyseur de 500. La copolymérisation du NBE(CO₂Me) avec le NBE a été réalisée avec un rapport monomère/catalyseur de 10 000. En analysant la quantité de monomère non réagi au cours de la polymérisation ils se sont aperçu que dans le cas de l'insertion du NBE(CO₂Me), l'espèce *endo* était consommée plus vite que l'*exo* ce qui est en contradiction avec la plupart des autres études – mais qui n'est pas impossible avec le mécanisme de rectification-insertion que nous développerons dans le chapitre suivant.

Tableau 1.5 : Polymérisation des monomères NBE(vinyl) et NBE(CO₂Me) avec le catalyseur de Wakatsuki.

Monomère	[Mon]/[Pd] ($\times 10^3$)	Temp. (°C)	Rendement (%)	M _n (g/mol)	M _w /M _n
NBE(vinyl) ^a	1	50	>99	227,600	2,04
NBE(vinyl) ^a	5	50	81	280,500	1,97
NBE(vinyl) ^a	10	50	48	357,300	1,83
NBE(CO ₂ Me) ^{b,c}	0,5	70	78	26,200	2,27
NBE(CO ₂ Me) ^{b,d}	0,5	70	75	22,300	1,43

a. Temps de réaction : 5h ; toluène = 30ml ; [NBE(vinyl)]=10mmol ; b. Temps de réaction : 20h ; toluène = 20ml ; [NBE(CO₂Me)]=10mmol ; c. Rapport *endo/exo* = 42/58 ; d. Rapport *endo/exo* = 93/7

1.5.4 Catalyseurs à base de nickel :

De nombreux travaux ont porté sur le développement des catalyseurs à base de nickel pour la polymérisation du NBE. Cependant lorsque des groupements polaires sont insérés dans l'unité NBE, la baisse d'activité est beaucoup plus marquée avec les catalyseurs à base de nickel qu'avec des catalyseurs au palladium. Cela est principalement dû à la plus grande réactivité du nickel vis-à-vis des d'hétéroatomes conduisant à la désactivation prématurée du catalyseur. L'utilisation de complexes de nickel pour l'insertion de NBEs fonctionnalisés n'a été rapportée que récemment. En 2006, Wakatsuki rapporta la copolymérisation du NBE et des NBEs fonctionnalisés avec des nouveaux complexes cyclopentadiényle nickel^{91,121}. Combinés avec des activateurs tels que le $B(C_6F_5)_3$, le $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ou bien encore le mélange $AlMe_3/B(C_6F_5)_3$ ils deviennent actifs pour la polymérisation du NBE et sa copolymérisation avec des NBEs esters qu'importe la forme isomère. Cependant pour obtenir de hauts rendements, de grandes quantités de NBE sont utilisées (>70% mol) sinon les activités chutent fortement et l'homopolymérisation des NBEs fonctionnalisés n'est pas réalisable. De plus, l'utilisation d' $AlMe_3$ avec des monomères polaires risque de conduire à des réactions non désirées. Il est surprenant que la forme *endo* soit plus réactive que la forme *exo*¹²¹. Dans le tableau 1.6 on remarque que pour un mélange 40:60 mol% de NBE et de NBE fonctionnalisé, les NBEs fonctionnalisés *endo* sont insérés alors que les isomères *exo* ne le sont pas.

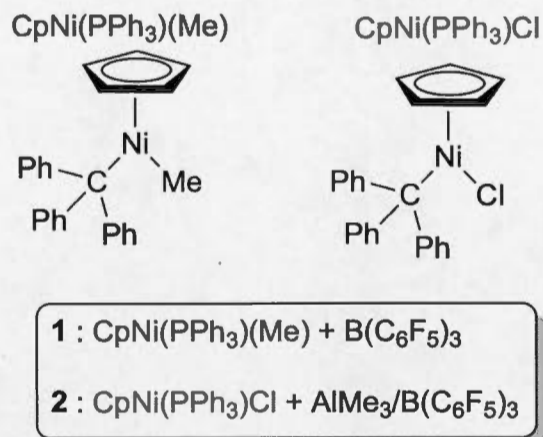


Figure 1.40 : Précatalyseur au nickel avec des ligands cyclopentadiényle et le système catalytique 1 et 2.

Tableau 1.6 : Copolyérisation du NBE avec le $\text{NBE(CO}_2\text{Me)}$: différence de réactivité entre les isomères *exo* et *endo*.

[M]/[cata]	NBE-R	NBE/NBE-	Catalyseur	Rendement (%)	Conversion (%)	
	Isomère ^a	R ^d			NBE	NBE-R
1000 ^b	endo	80/20	1	41	52	21
1000 ^b	exo	80/20	1	29	39	13
1000 ^b	endo	80/20	2	42	54	19
1000 ^b	exo	80/20	2	31	42	13
100 ^c	endo	60/40	1	36	56	23
100 ^c	exo	60/40	1	traces	≈0	≈0
100 ^c	endo	60/40	2	45	85	15
100 ^c	exo	60/40	2	traces	≈0	≈0

a. Isomère pur utilisé ; b. temps de réaction = 2h ; c. temps de réaction = 24h ; d. $\text{NBE-R} = \text{NBE(CO}_2\text{Me)}$;

Avec un catalyseur au nickel portant des ligands $\text{N}^{\wedge}\text{O}$, Wu a copolymérisé le NBE avec le $\text{NBE(CO}_2\text{Me)}$ en utilisant une grande quantité de MAO comme cocatalyseur (Fig. 1.41)^{116,117}. Néanmoins, la polymérisation ne se produit pas pour des mélanges

riches en NBE(CO₂Me) (≥ 75 mol%). Avec une variante de ce catalyseur, He a pu également copolymériser le NBE avec le NBE(CO₂Me) en remplaçant le cocatalyseur MAO par un borane fluoré¹²². Cependant comme dans le cas de l'étude de Wu, l'activité chute fortement lorsque la quantité de NBE est diminuée et celle du NBE(CO₂Me) augmentée. Un autre type de ligand N^O a été utilisé par Chen pour la copolymérisation du NBE avec le NBE(CO₂Me). Ces derniers catalyseurs présentent des activités supérieures à leurs analogues au palladium¹¹⁷.

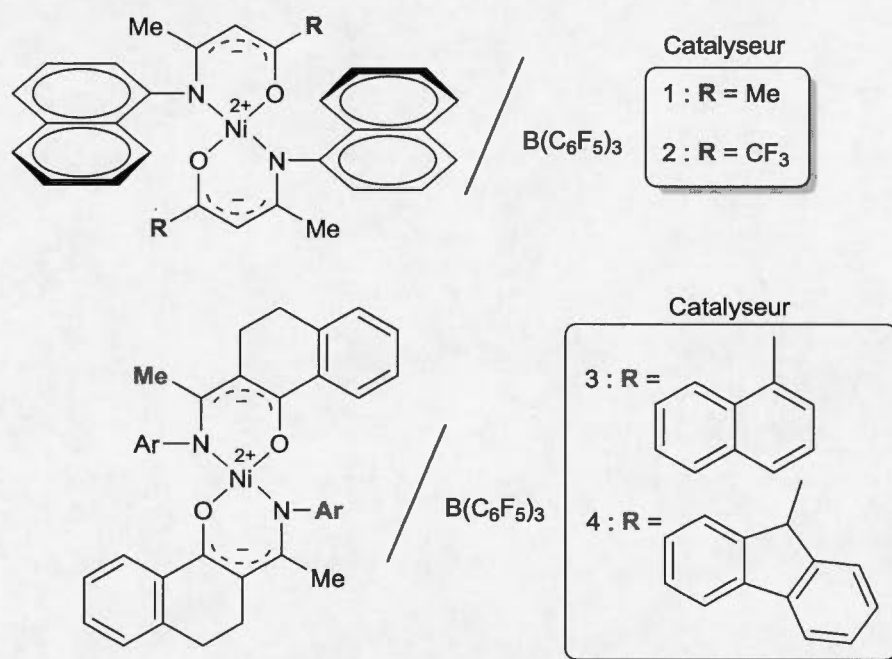


Figure 1.41 : Catalyseur 1 utilisé par Wu ; Catalyseur 2 utilisé par He.

Avec le catalyseur [Ni(C₆F₅)₂(SbPh₃)₂] Martinez a été capable de copolymériser et homopolymériser plusieurs NBEs halogénés contenant 85% d'isomère *endo*. La polymérisation ne se produit qu'avec des rapports monomère/catalyseur très faibles (75 pour l'homopolymérisation et de 100 à 300 pour la copolymérisation)¹²³. Ici aussi la forme *endo* est moins réactive puisque l'isomère *exo* est consommé plus rapidement. Les rendements de l'homopolymérisation sont compris entre 50 et 94%.

Ce travail est intéressant car on se serait attendu à ce que les groupes alkyle-halogène subissent une addition oxydante avec les complexes de nickel, ce qui conduirait à la formation de sous-produits catalytiques. En utilisant une stilbine très encombrée, la réaction d'addition oxydante est probablement rendue moins prédominante.

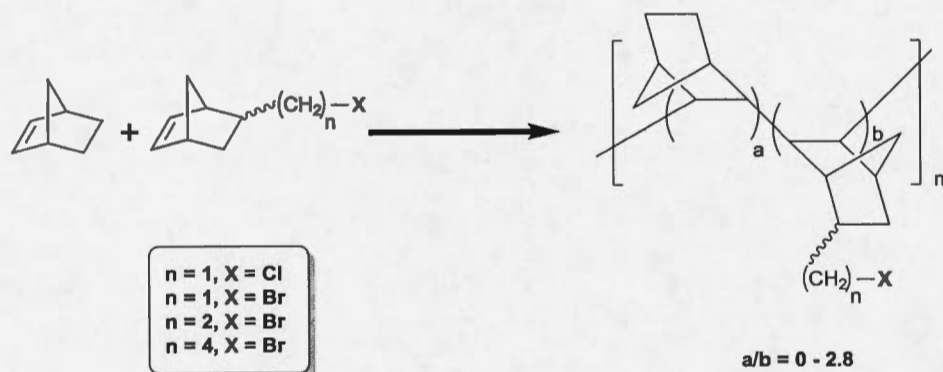


Figure 1.42 : Copolymérisation de NBEs halogénés avec le catalyseur au nickel de Martinez.

1.6 Les polynorbornènes : comment passer d'une curiosité de laboratoire à un matériau fonctionnel

Le polyNBE possède des propriétés exceptionnelles qui en font un candidat de choix pour la fabrication de matériaux avancés. Avec le développement des catalyseurs, les activités de polymérisation des NBEs sont en constante augmentation. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons comment préparer des polyNBEs fonctionnels avec des hautes activités. Dans le troisième chapitre, nous démontrerons comment utiliser ces nouveaux polymères pour élaborer de nouveaux matériaux fonctionnels.

Les polyNBEs synthétisés peuvent être utilisés tel quel ou post-fonctionnalisés pour introduire des groupements beaucoup plus exotiques donnant accès à tout un éventail de possibilités d'utilisation. En choisissant les groupements adéquats, on peut par exemple facilement moduler la T_g du polymère, jouer sur sa solubilité dans les solvants organiques ou aqueux et le rendre facilement réticulable pour la formation de

nouveaux thermodurcissables. Tous ces paramètres auront une importance cruciale pour accéder à différentes techniques de mise en forme comme l'électrofilage, l'enduction centrifuge (spin coating) et le moulage.

Cette partie a pour but de donner quelques éléments bibliographiques sur les différents types de matériaux que nous allons présenter dans le chapitre 3.

1.6.1 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères qui sont réticulés sous l'effet de la température. Ainsi, cette réticulation mène à la formation d'un réseau 3D, formé de liaisons covalentes. Les thermodurcissables sont extrêmement importants lorsque des bonnes propriétés mécaniques, thermiques et d'adhésion sont recherchées. Les principaux thermodurcissables sont les époxys, les polyuréthanes, les résines formoliques et les résines alkydes¹²⁴. Les résines alkydes sont des polyester insaturés qui sont réticulés sous l'effet de la lumière ou de la chaleur. Les produits qui en découlent ont souvent de basses Tg, et offrent des propriétés mécaniques médiocres. Ils sont néanmoins utilisés en raison de leur faible coût. Les résines formoliques font partie des plus vieux composés plastiques de la chimie. On peut citer par exemple la résine Bakelite, découverte au XIX^e siècle¹²⁵. Ces résines sont formées par condensation d'une unité réactive telle le phénol ou la mélamine avec le formaldéhyde. Les polyuréthanes sont produits par réaction d'un diisocyanate avec un polyol. A ce jour, ce sont les thermodurcissables qui offrent les meilleures propriétés¹²⁴. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient majeur de faire intervenir le groupe isocyanate, qui est à la fois extrêmement réactif et dangereux pour la santé des travailleurs qui le manipulent. De plus, afin de préparer un isocyanate, il est nécessaire d'utiliser du phosgène, un gaz hautement toxique. Enfin, les résines époxys sont produites par réaction d'un bis-oxirane (ou parfois poly-oxirane) avec un réticulant. Comme ce type de résines sera discuté en détail dans le chapitre 3, nous allons les présenter avec un peu plus de détails.

Les résines époxy regroupent une classe très vaste de produits, qui sont tous créés lors de l'ouverture de cycle d'un monomère époxyde (oxiranne) par une amine, un alcool ou un acide carboxylique. Dans le cas le plus simple, le diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) sert de monomère époxyde, et il est réticulé par une polyamine (Fig. 1.43). Le DGEBA est lui généré par réaction du bisphénol A (BPA) avec l'épichlorohydrine¹²⁶. L'épichlorohydrine est à nouveau un produit excessivement toxique. De plus, la réaction de l'épichlorohydrine avec le BPA laisse des ions chlorures qui vont générer des effets indésirables pour les applications électroniques (conduction ionique, corrosion des métaux). On estime qu'environ 80% des résines époxy sont à base de DGEBA. Il est maintenant reconnu que dans les milieux humides, la dégradation bactérienne des résines époxy à base de DGEBA se dégradent en relarguant du BPA qui est un disrupteur endocrinien¹²⁷. Ainsi, l'utilisation des résines époxy à base de DGEBA est bannie pour un certain nombre d'usage (alimentaire par exemple). L'industrie tend à remplacer le BPA par d'autres bisphénols, tel le bisphénol F dans lequel les deux méthyles centraux sont remplacés par des hydrogènes. Néanmoins, les études récentes des toxicologues indiquent que ces produits sont probablement aussi des disrupteurs endocriniens¹²⁷. On voit donc que la chimie des thermodurcissables est une chimie 'ancienne', polluante et susceptible d'endommager l'environnement.

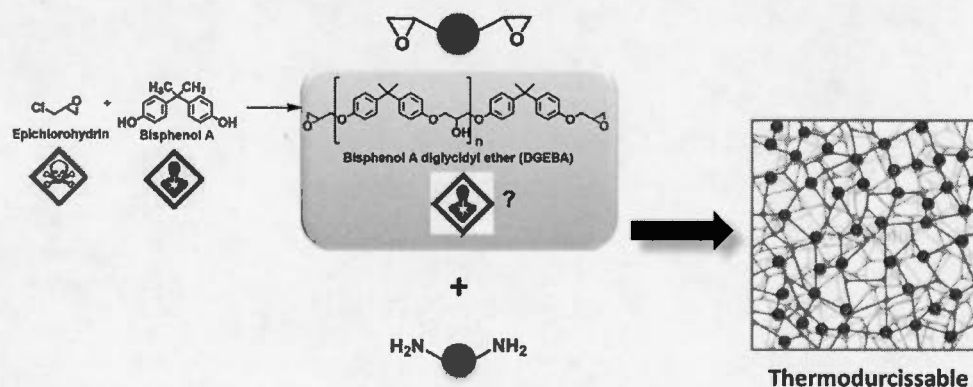


Figure 1.43 : Synthèse du DGEBA et son utilisation pour former un thermodurcissable.

A notre connaissance, très peu de thermodurcissables ont été obtenus à partir de polyNBEs et dans chaque cas, des initiateurs photochimiques ont été utilisés pour induire la réticulation¹²⁸⁻¹³³. La photo-réticulation ne permet d'obtenir que des thermodurcissables de faible épaisseur. De plus, ce type de réticulation n'est pas une solution de choix pour atteindre des propriétés mécaniques optimales dans un matériau. C'est pourquoi dans le chapitre 3 nous avons utilisé des fonctionnalités permettant une réticulation efficace des polyNBEs via la température. Les propriétés mécaniques des différents thermodurcissables que nous avons obtenus sont très élevées aussi bien à température ambiante qu'à très hautes températures (>250°C). De plus, la synthèse de ces matériaux suit des principes fondamentaux de la chimie verte rendant leur production simple, peu onéreuse et respectueuse de l'environnement. Nous proposons ainsi une nouvelle plateforme de production de thermodurcissables hautement versatiles, basée sur l'utilisation des polyNBEs.

1.6.2 Dispersion de nanotubes de carbone :

Bien que la technologie des nanotubes de carbone, CNTs, soit très récente, elle est déjà très répandue dans de nombreuses applications industrielles telles que dans l'automobile, l'aéronautique et l'aérospatial du fait des propriétés exceptionnelles conférées par les CNTs¹³⁴. Parmi elles, la stabilisation des CNTs en solvant a suscité beaucoup d'intérêts du fait de la possibilité de disperser de façon homogène des CNTs dans une matrice de polymères^{134,135}. Cela permet d'obtenir une augmentation significative des propriétés mécaniques mais aussi électriques et thermiques du matériau dépendamment du taux de CNTs incorporés. Les deux principales techniques permettant cette dispersion sont la modification chimique des CNTs et la stabilisation via des liaisons de van der Waals¹³⁵. La première technique, bien que très efficace, est contraignante puisqu'elle nécessite de modifier la surface des CNTs ce qui induit des coûts importants mais aussi diminue leurs propriétés (baisse de la conductivité électrique et thermique, ...)¹³⁵.

La seconde solution est la plus simple puisqu'elle permet d'utiliser les CNTs tels quels sans aucune modification (pas d'altération des propriétés et pas d'étape supplémentaire de synthèse). Cependant, cette technique conduisant à une dispersion des CNTs de façon non covalente, nécessite généralement de grandes quantités de tensioactif qui se retrouvent dans le produit final ce qui bien évidemment est indésirable. Certains polymères peuvent jouer à la fois le rôle de stabilisants et de matrices du fait de leur bonne affinité avec la surface des nanotubes. Cependant la majorité des polymères utilisés présentent des T_g et T_{deg} modérées, empêchant l'utilisation de ces composites à hautes température¹³⁵.

Au vu de la structure très hydrocarbonée de la chaîne principale des polyNBEs, nous avons tenté de disperser des CNTs sans aucun tensioactif, simplement en mélangeant par sonication les CNTs avec le polymère en solution. Dans le chapitre 3 nous verrons que nous avons dispersé très facilement des CNTs dans l'eau grâce au polyNBE hydrosoluble que nous avons développé. Des films conducteurs transparents ou opaques ont été obtenus par simple évaporation de l'eau et ont pu être post réticulés thermiquement sans aucune altération de leur surface. C'est la première fois que de tel composites sont rapportés. Ils présentent une solution propre, efficace et à faible coût pour la stabilisation des CNTs même pour des applications nécessitant des hautes températures d'utilisation ($>200^\circ\text{C}$).

1.6.3 Les fibres

La technique de l'électrofilage permet d'obtenir des fibres nano ou micrométriques avec des surfaces spécifiques très importantes. Elle a connu un fort engouement depuis 2001 du fait de la multitude d'applications visées tel que la filtration, le renforcement des composites, la catalyse, les senseurs, le stockage d'énergie, etc^{136,137}. Cette technologie a commencé à s'introduire fortement dans l'industrie et est aujourd'hui utilisée dans plusieurs produits commerciaux. De nombreuses études sont basées sur la production de fibres constituées de polymères possédant de hautes T_g pour atteindre de très hautes propriétés mécaniques et thermiques pour des

applications comme le renforcement^{137,138}. Cependant ces polymères sont la plupart du temps infusibles du fait de leur très hautes T_g et sont généralement insoluble dans l'eau. Ils sont donc électrofilés dans des solvants organiques ce qui induit des problèmes de coût mais aussi de toxicité. C'est pourquoi il serait extrêmement intéressant d'avoir accès à un polymère possédant de telles propriétés tout en étant soluble dans l'eau pour permettre un électrofilage sans composés organiques volatiles (COV).

Chen et son équipe ont pour la première fois réalisé l'électrofilage des polyNBEs avec un copolymère NBE/NBE(CO₂Me) contenant 7.9% mol d'unités fonctionnalisés et également un autre type de polyNBEs contenant différents types d'ester chaque fois en utilisant un mélange chloroforme/méthanol^{122,139}. Ces fibres sont particulièrement intéressantes puisqu'elles possèdent les propriétés du polyNBE et donc peuvent être utilisées à haute température tout en gardant d'excellentes propriétés mécaniques. Du fait de la structure très rigide du polymère on s'attend à un électrofilage relativement facile. Grâce à la très haute T_g du polymère, les chaînes sont très peu mobiles et devraient donc rester enchevêtrées les unes dans les autres durant l'électrofilage. Ce comportement peut être assimilé à celui des polymères aux masses molaires élevées qui généralement facilite l'électrofilage.

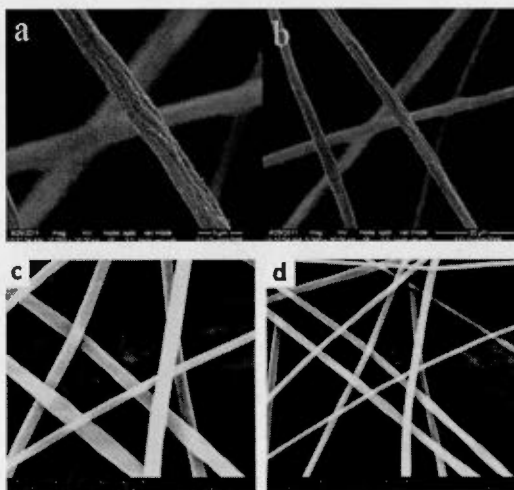


Figure 1.44 : Fibres de PolyNBEs obtenues par électrofilage^{122,139}.

Nous verrons dans le Chapitre 3 que nous sommes arrivés à électrofiler plusieurs types de polyNBEs hautement fonctionnalisés dans différents solvants y compris dans l'eau en présence ou non d'agents réticulant. Les fibres ont pu être post-réticulées par chauffage pour obtenir des fibres thermodurcissables. De la même manière que précédemment, grâce à la dispersion efficace de CNTs par les polyNBEs nous sommes également arrivés à produire des fibres conductrices directement par électrofilage dans l'eau. Nous avons ainsi développé un procédé facile, peu onéreux et suivant des principes de la chimie verte pour produire une nouvelle génération de fils organiques conducteurs stables à hautes températures. Également nous présentons les premières fibres obtenues à partir de résines époxy.

1.6.3 Conclusion

Les applications vues ci-dessus représentent seulement celles qui ont été étudiées dans le cas de cette thèse. Un des grands points forts de ce polymère vient surtout de la simplicité de son utilisation dans des applications très diverses mais également ses propriétés surprenantes que nous avons mis en évidence. Bien que l'on s'attendait à pouvoir former facilement des thermodurcissables, l'obtention de fibres de polyNBE dans l'eau réticulable thermiquement et leur utilisation pour stabiliser les CNTs n'avait encore jamais été rapportée ni avancée à notre connaissance. Cette liste non exhaustive d'utilisation des polyNBEs combinées à ses hautes propriétés prouve bien à quel point ce polymère peut se démarquer dans de nombreuses applications industrielles. Grâce au faible coût de revient, amené à diminuer avec l'évolution des catalyseurs et à l'emploi d'une chimie verte, nous pensons que ces matériaux ont un réel avenir industriel.

1.7 Conclusion chapitre I

À l'heure actuelle, peu de systèmes permettant une polymérisation efficace des NBEs fonctionnalisés ont vu le jour. Il est clair que les catalyseurs au palladium sont beaucoup plus performants que ceux au nickel du fait de leur plus grande tolérance vis-à-vis des hétéroatomes présents dans les fonctionnalités et de leur plus faible oxophilie (caractère plus mou). Cependant, ces dernières années, des travaux basés sur le développement de nouveaux catalyseurs au nickel capables d'insérer les NBEs fonctionnalisés ont commencé à émerger. Sachant que le prix du nickel est plus de 1000 fois inférieur à celui de palladium, il serait d'un grand intérêt de pouvoir remplacer le palladium par le nickel pour produire ces matériaux fonctionnels. Néanmoins, pour les catalyseurs de nickel, l'utilisation nécessaire d'une grande quantité de co-catalyseur dont le prix est loin d'être négligeable contrebalance le faible coût du nickel.

Une des lacunes de l'ensemble de ces travaux est le manque d'études solides dédiées au mécanisme de polymérisation des NBEs fonctionnalisés, en particulier reliées à la problématique de la désactivation des catalyseurs. C'est pourquoi dans cette thèse nous avons étudié en détail le mécanisme d'insertion des NBEs fonctionnalisés avec les catalyseurs 'nus' de palladium, ce qui nous a permis de faire la lumière sur les origines mêmes de la désactivation des catalyseurs mais aussi de découvrir le mécanisme de rectification et d'insertion. Nous allons donc présenter, dans le chapitre 2, comment nous avons été capables de polymériser très efficacement de nombreux NBEs fonctionnalisés. Puis, dans le chapitre suivant, nous décrirons la formation de nouveaux matériaux fonctionnels à base de polyNBEs présentant un fort intérêt industriel.

CHAPITRE II

ARTICLE SCIENTIFIQUE (ARTICLE)

“BYPASSING THE LACK OF REACTIVITY OF ENDO-SUBSTITUTED NORBORNENES WITH THE CATALYTIC RECTIFICATION-INSERTION MECHANISM”

Basile Commarieu, Jerome P. Claverie

Chemical Science, 2015, Advance Article, DOI: 10.1039/C4SC03575E

Cet article porte sur le développement d'un nouveau catalyseur capable d'insérer efficacement des NBEs fonctionnalisés et sur la découverte du mécanisme de rectification et d'insertion. Les activités obtenues avec notre catalyseur se révèlent les plus hautes rapportées à ce jour pour l'insertion des NBEs polaires. De plus, de nouveaux monomères hautement fonctionnalisés ont été pour la première fois insérés via ce type de polymérisation. Grâce à une étude mécanistique sur l'insertion de ces monomères nous avons découvert le mécanisme de rectification et d'insertion qui apporte des informations clés sur la compréhension des phénomènes de désactivation des catalyseurs liés à l'utilisation de NBEs fonctionnalisés.

J'ai réalisé toute la partie expérimentale qui comprend la synthèse des monomères, des polymères et toute la partie caractérisation avec les analyses spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), RMN (H^1 , C^{13} , F^{19}), GPC, TGA, Calorimétrie différentielle à balayage (DSC). J'ai également préparé les cristaux pour

les analyses DRX qui ont été effectuées par la suite par le Dr. Glenn P. A. Yap à l'université Delaware.

Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice A) a été rédigé par Jerome P. Claverie et moi-même.

2.1 Abstract

The catalytic 1,2-insertion polymerization of polar norbornenes (NBEs) leads to the formation of functional rigid macromolecules with exceptional thermal, optical and mechanical properties. However, this remarkable reaction is plagued by the low reactivity of the polar monomers, and most notably of those bearing a functional group in *endo* position. We have examined the polymerization mechanism of NBEs bearing one or two CO₂Me groups either in *exo* or *endo* position catalyzed by the so-called naked allyl Pd⁺ SbF₆⁻ catalyst (1). Although *endo* dimethyl ester of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid (NBE(CO₂Me)₂) is polymerized by 1, two *endo* units are never inserted consecutively along the polymer chain. Indeed, 1 is a tandem catalyst which not only catalyzes the insertion of the monomer but also the isomerization of *endo* and *exo* isomers. Thus, the polymerization of *endo* monomers proceeds *via* a novel mechanism, coined rectification–insertion mechanism, whereby half of the *endo* monomers are rectified into *exo* ones prior insertion, leading to the formation of an alternating *endo*–*exo* copolymer using an *endo* only feedstock. With this mechanism, the lack of reactivity of *endo* norbornenes is bypassed, and the polymerization of predominantly *endo* polar NBEs bearing a variety of functionalities such as esters, imides, acids, aldehydes, alcohols, anhydrides, or alkyl bromides proceeds with catalyst loadings as low as 0.002 mol%.

2.2 Introduction

Functional macromolecules are essential components for the formation of complex nanostructures with defined shape and functionality with applications in optical and electronic materials, catalysis, recognition/separation technologies and drug delivery¹⁴⁰. Among those, polynorbornene (PNBE) prepared by 1,2-insertion catalytic polymerization is particularly interesting as it has excellent thermal and chemical stability (degradation above 400 °C), high Tg (>300 °C), low dielectric constant and low birefringence^{32,141}. Furthermore, when disyndiotactic, this rigid polymer adopts a distinctive tubular helical molecular crystalline structure⁵⁹. Polar norbornenes (NBEs) can be prepared from straightforward Diels–Alder reactions between cyclopentadiene and simple dienophiles. Thus, one envisions that the polymerization of polar NBEs could become a remarkably efficient and green route to prepare functional polymers which could eventually rival in practicality with controlled radical polymerization^{142–144}, group-transfer polymerization^{145,146} or metathesis-based polymerizations^{11,147–150}. However, despite the existence of numerous NBE polymerization catalysts based on either early transition metals such as Zr or V or late transition metals such as Pd or Ni^{13,151–153}, the polymerization of polar NBEs is still plagued by several ineluctable issues. First, and probably most importantly, NBEs bearing *endo* polar substituents are known to deactivate the catalyst^{151–153}, so that *exo* and *endo* isomers must be separated using time-consuming techniques in order to achieve high yields. Furthermore, Lewis acids such as alkyl aluminums, methylalumoxane or fluorinated boranes which are cocatalysts of early transition metal catalysts for NBE polymerization usually react with polar monomers¹³. Nickel-based catalysts have recently been used to catalyze the homopolymerization of polar norbornenes, but with low yields (less than 5%) unless an excess of Lewis acid cocatalyst relative to monomer is used^{91,117,121–123,154,155}. In 1992, Risse *et al.* demonstrated that [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂ promoted the living polymerization of a series of esters of bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-*exo*-methanol⁹⁸. Later, the same team reported that

cationic (η^3 -allyl)palladium compounds with BF_4^- or SbF_6^- counter ions were able to catalyze the polymerization of bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylic acid methyl ester (NBECO_2Me)¹⁰⁷. Copolymerization of NBE and bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2-carboxylic acid (NBECO_2H) was also reported. In 1995, Novak *et al.* reported that neutral Pd(II) complexes bearing an hexafluoroacetyl acetate and a σ - π bicyclic alkyl ligands catalyze the living polymerization of NBE and a substituted oxanorbornene¹¹¹. This catalyst, under its neutral form, is unable to catalyze the polymerization of NBECO_2Me but a cationic analog was found to be active for the polymerization of NBECO_2Me and the copolymerization of NBECO_2H with NBE in a non-living manner, with either BF_4^- ³⁰, SbF_6^- ⁸⁶ or MAO ⁸⁶ as anion. These studies, and subsequent ones^{91,94,100,112,114–116,120,121,156–158} point out toward the same difficulties: (1) polar norbornenes are little reactive, and therefore the polymerization proceeds with low or moderate yield unless it is copolymerized (*i.e.* diluted) with NBE or with ethylene^{157–159} (2) resulting from the lack of reactivity of polar norbornenes, the polymerization must be performed with high catalyst loadings (>0.5 mol%); (3) the *endo* isomer is practically non-reactive and it deactivates the catalyst. The lack of reactivity of the *endo* substituted polar NBEs^{90,102} is believed to be due to the formation of a chelate between the Pd catalyst and the functionality either upon coordination of the monomer, or after insertion into the Pd–C bond. Although the insertion of NBE into Pd–C bonds is generally found to occur *via* the *exo* face^{141,160–162}, the formation of a chelate requires that the Pd atom adds to the *endo* face of the monomer, as shown by Sen *et al.* through the X-ray structure of an homologous Pt complex⁹⁰. At the opposite, Nozaki *et al.* has ruled out the formation of chelate for naked cationic Pd complexes stabilized by the $t\text{Bu}_3\text{P}$ phosphine and found that *endo* isomers are as reactive as *exo* ones¹⁰³. Obviously, the mechanism of polymerization requires clarification.

In this paper, we show that the lack of reactivity of the *endo* isomer is due to a series of factors (solubility, chelation and impossibility to insert two *endo* monomers consecutively). Furthermore, the catalyst promotes the rectification of the monomer

(i.e. the interconversion from *endo* to *exo*, and *vice versa*). Numerous functional PNBs (Fig 2.1) have thus been prepared starting from monomers obtained directly from Diels–Alder reaction and not enriched in *exo* isomer, and using catalyst loadings as low as 0.002 mol%, which contrasts with literature data typically reported at catalyst loading of 1 mol%.

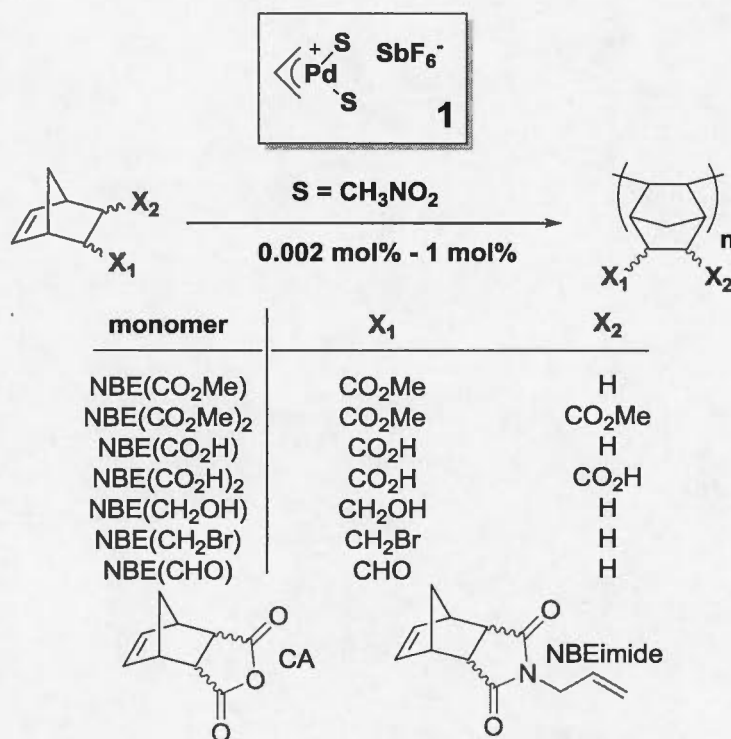


Figure 2.1 Scope of the rectification-insertion polymerization reaction.

2.3 Results and discussion

Our initial work on the polymerization of polar norbornenes was inspired by the discovery that cationic ‘naked’ Pd and Ni catalysts^{106,141} are excellent catalysts for the homopolymerization of NBE. The term naked is used because the metal is believed to be only surrounded by the growing polymer chain, the monomer and/or solvent molecules with no ancillary ligand. These catalysts are cationic in nature, with a counter anion which belongs to the class of weakly coordinating anions¹⁶³. Several

anions (BF_4^- , PF_6^- , MAO, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, SbF_6^-) have been investigated in the past for the polymerization of NBE, and we have selected SbF_6^- as it is more bulky than BF_4^- and PF_6^- , and therefore putatively less coordinating, but it does not require handling pyrophoric MAO and $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

We started our study with catalyst 1, $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdS}_2]^+\text{SbF}_6^-$ (S = solvent)¹⁰⁶. The polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})$ (73% *endo*) occurs in low to moderate yield (0–56%) at high catalyst loadings (≥ 0.2 mol%) in the majority of solvents (Table 2.1), in good agreement with past observations¹⁰⁶ which have emphasized the difficulties associated with the polymerization of *endo* rich monomers. Surprisingly, in nitromethane, the polymerization proceeds with catalyst loadings as low as 0.02 mol%. Coordinating solvents such as DMSO, acetonitrile, acetone, water, DMF, methanol, ethyl acetate or THF efficiently solvate the ionic catalyst, but also inhibits monomer coordination (see Fig. 2.4 for catalyst structures coordinated by THF and water). Non-polar solvents such as tetrachloroethane, chlorobenzene or dichloromethane are only weakly (if at all) competing for the vacancy, resulting in yields which are higher, but the polymerization is then limited by the lack of solubility of the growing polymer chain: the polymerization eventually stops due to the precipitation of the cationic Pd active site anchored to the polymer, as visually observed. Nitromethane offers an acceptable compromise between catalytic deactivation *via* coordination and loss of solubility.

Table 2.1 Polymerization of NBE(CO₂Me) (73% endo) with catalyst **1** : influence of solvent and catalyst loading

Solvent	Catalyst loading (mol %)						
	0.5	0.2	0.1	0.02	0.01	0.005	0.003
	Yield (%) ^a						
DMSO	0	0	0	0	0	0	0
CH ₃ CN	0	0	0	0	0	0	0
Acetone	0	0	0	0	0	0	0
DMF	0	0	0	0	0	0	0
CH ₃ OH	0	0	0	0	0	0	0
THF	6	0	0	0	0	0	0
Et ₂ O	36	16	0	0	0	0	0
EtOAc	73	18	0	0	0	0	0
toluene	81	31	0	0	0	0	0
C ₆ H ₅ Cl	92	39	0	0	0	0	0
DCM	96	56	0	0	0	0	0
CH ₃ NO ₂	100	85	65	14	0	0	0
neat	68	65	65	50 ^c	35 ^c	18 ^c	20 ^c

a. monomer concentration = 2 g in 6.5 g solvent, 72 hours at room temperature. c. T = 70 °C

When the polymerization is performed neat (no solvent excepted traces of nitromethane during catalyst preparation), the yield is limited to 65% (catalyst loadings of 0.5–0.1%). This limitation is purely physical in nature, and corresponds to a vitrification phenomenon: a mixture of 65% of polymer and 35% of monomer is so viscous that the monomer cannot diffuse to reach the active site. Thus, the yield of the neat polymerization modestly decreases when the catalyst loading is lowered, so that the homopolymerization of NBE(CO₂Me) becomes feasible even with a catalyst loading as low as 0.003 mol% which contrasts with past results reported in literature whereby catalyst loadings are typically comprised between 0.5 and 1%. In this study, all mechanistic studies have been performed in nitromethane as it keeps the polymer in solution without coordinating too strongly catalyst **1**.

The kinetics of polymerization of *cis*-NBE(CO₂Me)₂ (abbreviated NBE(CO₂Me)₂) and *trans*-NBE(CO₂Me)₂ (one *endo* and one *exo* CO₂Me group) are illustrated in Fig. 2.2. The rate of polymerization sharply decreases with increasing *endo* content, the kinetics of *trans* isomer being comprised between the one of 35% *endo* and of 75% *endo*, and therefore being comparable to 50% *endo*. When the *endo* content in the monomer is greater than 25%, the polymerization is zero order in monomer, as shown by a linear evolution of the conversion vs. time, a behavior which is also observed for the polymerization of other monomers with **1** (Fig. A35). For the *exo* monomer, the kinetics deviates from zero order when [NBE(CO₂Me)₂]/[**1**] = 10 (Fig. 2.2B, inset). Furthermore, an induction period of a few hours is observed for the polymerization of the 100% *endo* monomer (Fig. 2.2A and B, insets).

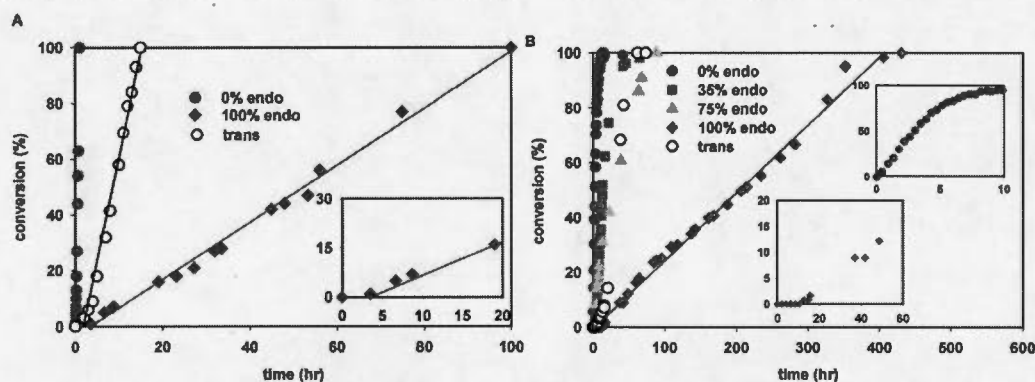


Figure 2.2 (A) Kinetic plot for the polymerization of NBE(CO₂Me)₂ by **1** in nitromethane ([NBE(CO₂Me)₂]/[**1**] = 100, [NBE(CO₂Me)₂] = 2.4 mol L⁻¹, *T* = 50 °C) and inset: zoom of the *endo*-NBE(CO₂Me)₂ kinetic plot. (B) Kinetic plot the polymerization of NBE(CO₂Me)₂ by **1** ([NBE(CO₂Me)₂]/[**1**] = 10, [NBE(CO₂Me)₂] = 0.34 mol L⁻¹, *T* = 25 °C) and insets: zoom of the *exo*-NBE(CO₂Me)₂ kinetic plot and of the induction period for the *endo*-NBE(CO₂Me)₂ polymerization. The lines correspond to linear fits.

In order to clarify the mechanism of polymerization, *exo*, *endo* and *trans* NBE(CO₂Me)₂ were inserted in **1**, leading to the

formation of catalysts **2**, **3** and **4** respectively (Fig. 2.3), which were fully characterized either by nuclear magnetic resonance (^1H , ^{13}C , DEPT, COSY and HMQC) and by X-ray crystallography (Fig. 2.4). The reaction of **1** with either *endo*, *exo* or *trans* NBE(CO₂Me)₂ is rapid, *i.e.* it is quantitative in less than a minute at room temperature (compared to several hours of polymerization, Fig. 2.2). The addition of the Pd–C bond to the double bond of NBE(CO₂Me)₂ occurs in a *cis* fashion on the *exo* face, as shown in X-ray structures. The ^3J coupling value between protons H₂ and H₃ is comprised between 6 and 8 Hz which is characteristic of a *cis* coupling (see Fig. 2.3 for atom numbering). In NBE structures, ^3J couplings between bridgehead protons and protons in *endo* positions are less than 2 Hz, whereas couplings with protons in *exo* positions are of the order of 3–4 Hz¹⁶⁴. No ^3J coupling between protons H₁ and H₂ or H₃ and H₄ could be observed in our case, which is consistent with a Pd attack on the *exo* face of the monomer. It has been proposed in the past that catalyst addition could occur on the *endo* face of *endo*-substituted monomers, because of the directing effect of the functional group⁹⁰. In our case, coupling patterns of all Pd species characterized in this work (^3J between protons H₁ and H₂ or H₃ and H₄) are consistent with an *exo* placement of the Pd atom, ruling out the presence of a directing effect. Addition of NBE(CO₂Me)₂ (*trans*) to **1** results in the formation of two products (**4X** and **4N**) in 50:50 mol% ratio, as shown by ^1H NMR (Fig. A11). In the **4X** (resp. **4N**) product, the Pd atom is on the same side of the bridge as the *exo* (resp. *endo*) CO₂Me. The fact that **4X** and **4N** are in equal proportion is another indication that the *endo* ester does not act as a directing group for catalyst addition. In solution, the ester groups of the inserted NBE(CO₂Me)₂ are not coordinated, as shown by ^{13}C NMR chemical shifts comprised between 173.2 and 175.5 ppm for C=O of complexes **2**, **3**, **4N** and **4X**, which correspond to the usual chemical shifts of CO₂Me esters. For the sake of comparison, in a norbornane ring bearing two CO₂Me groups in *exo* (resp. *trans*), the C=O resonates at 173.1 ppm¹⁶⁵ (resp. 173.6 and 174.6 ppm)¹⁶⁶ whereas coordinated CO₂Me either on these naked Pd

complexes (see below) or on cationic Pd diimine complexes are found at lower field (177–195 ppm)⁵⁰.

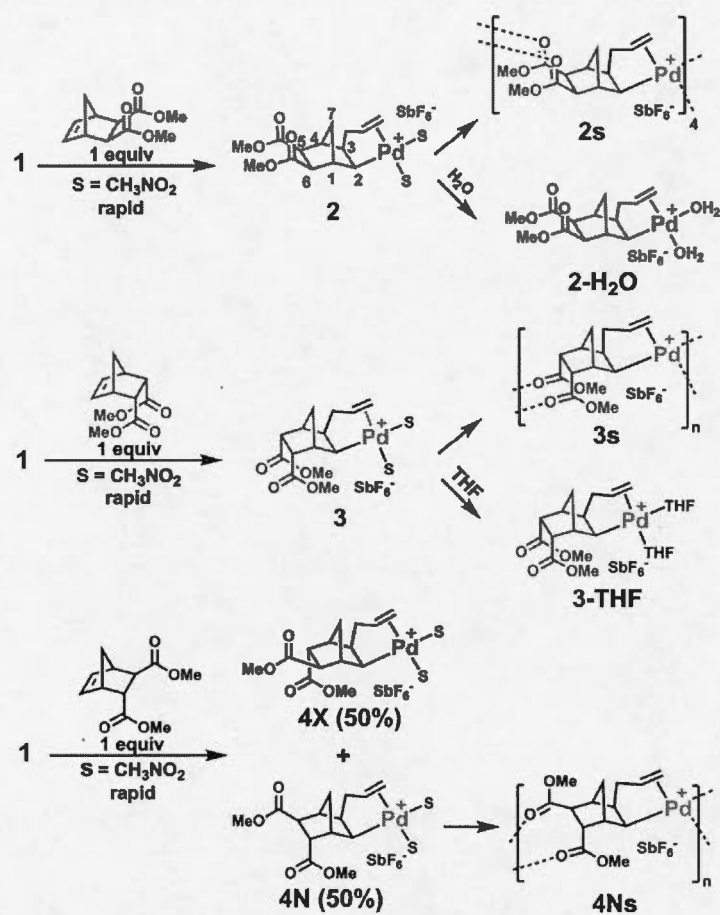


Figure 2.3 Catalysts 2, 3 and 4 obtained upon single insertion of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ in 1.

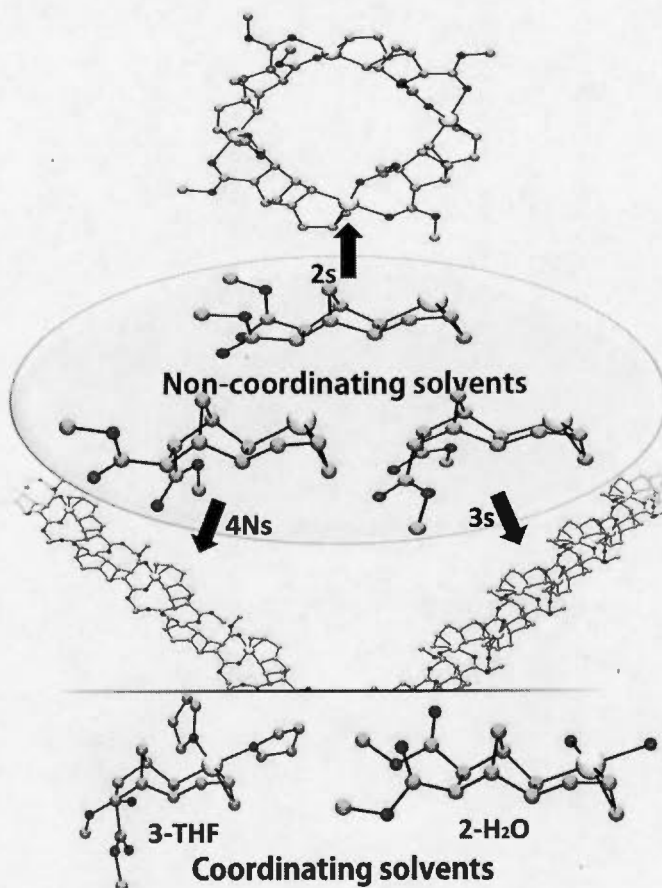


Figure 2.4 Solid-state structures of catalysts **2s**, **3s**, **4Ns**, **2-H₂O** and **3-THF**. Solvent molecules and SbF_6^- anions are omitted for clarity. Compound **2s** is a tetrameric macrocycle, **3s** and **4Ns** are polymeric (monomeric units shown within the ellipse).

Crystals of complexes **2**, **3** and **4N** were formed by adding a non-coordinating solvent and/or by letting the solvent evaporate slowly (the letter *s* stands for solid-state structure). Structure **2s** is a tetrameric macrocycle whereas **3s** and **4Ns** are polymeric (Fig. 2.4). In these solid-state structures, intermolecular coordination of the ester is observed, however, when the crystallization experiment is performed in the presence of a stronger Lewis base, such as water and THF, monomeric complexes (**2-**

H₂O and **3-THF**) are obtained. The tetrameric solid **2s** is soluble in non-coordinating solvents such as dichloromethane, chlorobenzene and tetrachloroethane however, polymeric **3s** and **4Ns** are insoluble in such solvents. Therefore, when the polymerization is performed in a non-coordinating solvent, the insertion of *endo* and the *trans* monomer leads to the formation of an insoluble active species (**3s** and **4s**). Thus, the lack of reactivity of *endo* isomers in chlorinated solvents is in part explainable by the loss of Pd-containing species by precipitation. Interestingly, characteristic bond lengths and bond angles of complexes **2s**, **3s**, **4Ns**, **2-H₂O** and **3-THF** (Table A1) are quite similar, once again pointing out that there is no significant structural difference for the first insertion product of the *endo* and *exo* monomers. However kinetic plots in nitromethane (Fig. 2.2) point out toward a very different reactivity for *endo* and *exo* isomers. Thus differences must occur after the first monomer insertion.

The reaction of **2** or **3** with 1 equivalent of *endo*-NBE(CO₂Me)₂ at room temperature result in the immediate formation of **5** and **6** (Fig. 2.5), which were fully characterized by NMR (¹H, ¹³C, DEPT, COSY and HMQC). In these complexes, *endo*-NBE(CO₂Me)₂ is chelated *via* its *endo* face to the Pd complex, as deduced by an unexpected downfield resonance for the HC₁₃=C₁₄H moiety (¹H NMR: 7.02 for **5**, 7.22 ppm for **6** vs. 6.29 ppm for the uncoordinated monomer and ¹³C NMR: 135.7 for **5** and 135.4 ppm for **6** vs. 134.7 ppm for the uncoordinated monomer). The ¹³C carbonyl resonances are also shifted downfield (177.5 and 177.1 respectively for **5** and **6** vs. 172.7 ppm for the uncoordinated monomer). This chelate is labile and rapidly exchanging within NMR timescale. For example, from 7.05 ppm in **5**, the H_{13/14} resonance is displaced to 6.83 ppm for a 1:1 mixture of **5** and *endo*-NBE(CO₂Me)₂, and to 6.48 ppm for a 1:10 mixture of **5** and *endo*-NBE(CO₂Me)₂. Such exchange phenomenon is not observed when an excess of *exo* monomer is added to **5** or **6** as shown by separate resonances for the chelated *endo* monomer and free *exo*-NBE(CO₂Me)₂ (Fig. A26 and A28). Therefore, if it occurs, displacement of the chelated *endo* monomer by the *exo* monomer is slow.

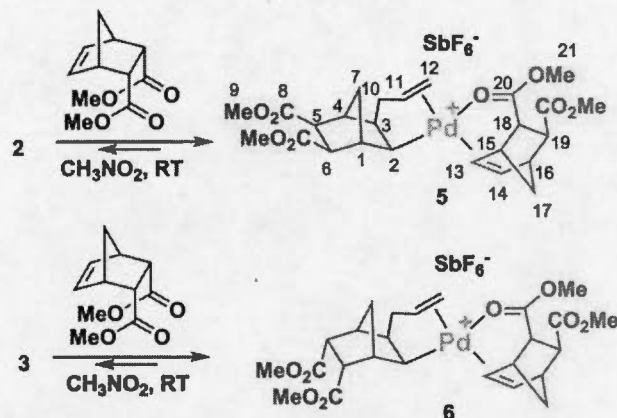


Figure 2.5 Reaction of NBE(CO₂Me)₂ (*endo*) with 2 and 3 to yield 5 and 6 respectively.

When 2 is reacted with 10 equivalents of *exo*-NBE(CO₂Me)₂, polymerization is quantitative within 9 hours, as shown by the decrease of the olefin resonances in ¹H NMR at 6.35 ppm. To our surprise, although no *endo* monomer was added to this reaction, the presence of the chelated complex 5 is also clearly detected in the reaction mixture, as shown by the presence of (1) a new downfield olefin resonance (6.8–7.0 ppm) characteristic of the *endo* chelated double bond, (2) a OCH₃ resonance at 3.81 ppm which is neither observed in 2 (3.74 ppm) nor in the *exo* growing polymer chain (3.74 ppm) and (3) a characteristic H₁₇ bridge proton for the chelated *endo* monomer at 1.71 ppm (Fig. A26). The *exo* monomer used in this study contained traces of *endo* monomer (less than 2%) which could account for a maximum of 20% of the chelated Pd complexes (10 equivalents of monomer were used relative to Pd). However, as much as 70% of the Pd atoms are found to be chelated. Therefore, the *endo* isomer must be generated during the polymerization reaction. Lewis acids are known to catalyze direct and retro Diels–Alder reactions¹⁶⁷, and therefore Lewis acidic cationic Pd complexes could be responsible for the transformation of the *exo* monomer in *endo* monomer. Although it is well known that the *exo* monomer (thermodynamic product) is more stable than

the *endo* monomer (kinetic product), DFT calculations indicate that the gain of stability is only 2.7 kJ mol^{-1} . Therefore, the equilibrium constant between both isomers is 3, and the *exo-endo* monomer distribution at equilibrium is 75:25. Thus, even when starting from 100% *exo* monomer, *endo* isomer is generated during the polymerization. It will be seen below that the reverse situation is also true, that is to say that when starting from pure *endo* monomer, *exo* monomer is generated during the reaction.

When the *exo* monomer is polymerized by **2**, the Lewis-acid catalyzed formation of the *endo* isomer leads to the generation of chelated **5** which is significantly less active for polymerization. Thus, only a fraction of the catalyst is 'naked' and active, resulting in the formation of polymers with molecular weights which are higher than expected (Table 2.2, entry 5, 10, 15–17). The higher than expected molecular weights may also originate from the low initiating-ability of catalyst **2**. The initiation of the polymerization of *exo*-NBE(CO₂Me)₂ by **2** (rate constant k_i) is slow relative to subsequent insertions (k_p) as the Pd–C2–C3–C10–C11–C12 6-member chelate must be broken during the first insertion. When polymerizing *endo*-NBE(CO₂Me)₂, the propagation rate (k_p) is greatly decreased, thus the discrepancy between k_p and k_i is less noticeable. As the result, experimental and theoretical molecular weights are in good agreement for *endo* monomers (Table 2.2, entry 1, 6, 11). The *in situ* formation of chelated **5** during the polymerization of *exo*-NBE(CO₂Me)₂ explains the deviation from linearity observed in the polymerization kinetics at high conversion (see inset Fig. 2.2B). Initially, all the active sites are unchelated, and the polymerization proceeds rapidly. As the polymerization progresses, the *endo* isomer is generated *in situ*, leading to the gradual formation of chelated catalysts which are less active, and resulting in a decrease of the polymerization rate. Such effect is not observed when polymerizing *endo*-NBE(CO₂Me)₂ or mixtures of *endo* and *exo* NBE(CO₂Me)₂, as the catalyst is then entirely chelated from the onset of the polymerization.

Table 2.2 Polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ($c = 4.76 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) in nitromethane

Expt	Endo (%)	Cat loading mol%	Yield /%	$M_{n,\text{theor}}$ g/mol	M_n^a g/mol	PDI ^a
1	100	1	40 (59) ^b	12,400	13,100	1.3
2	75	1	83	17 400	26,000	1.5
3	trans	1	92 (99)	20,800	53,000	1.3
4	35	1	98	20,600	68,500	1.9
5	0	1	100	21,000	241,000	1.2
6	100	0.2	15 (21)	22,000	17,000	1.3
7	75	0.2	56	59,000	43,000	1.5
8	trans	0.2	55	58,000	87,000	1.6
9	35	0.2	85	88,000	66,400	1.6
10	0	0.2	100	105,000	380,000	1.3
11	100	0.1	8 (10)	21,000	20,700	1.4
12	75	0.1	37 (39)	82,000	66,000	1.5
13	trans	0.1	16 (42)	88,000	59,000	1.3
14	35	0.1	65 (69)	145,000	84,000	1.4
15	0	0.1	100	210,000	389,000	1.5
16	0	0.02	(13)	136,000	509,000	1.2
17	0	0.01	(4)	84,000	316,000	1.4

a. Number average molecular weight and polydispersity index determined by GPC-LS in THF

b. without (): 24 hour reaction, with (): 72 hour reaction.

The last paragraph pertained to the polymerization of *exo*- $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$. However, it is desirable to polymerize monomers directly obtained by Diels–Alder reaction, that is to say rich in *endo* isomer in order to avoid a painstaking separation step between *endo* and *exo* isomers. In this case, due to the presence of excess *endo* isomer, the catalyst is entirely chelated. Therefore, we will now concentrate on the reactivity of catalysts **5** and **6**. Using ^1H NMR, one can assess the regiochemistry of the last inserted monomer unit. Indeed, the methine proton in α of Pd (H_2 , Fig. 2.5) resonates respectively at 4.3 and 3.9 ppm when it is part of an *endo* and an *exo* unit. When **6** is reacted with 10 equivalents of *endo*- $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (experiment A in Fig. 2.6), polymerization occurs very slowly over a

period of 500 hours. During the first 9 hours, no polymerization is observed (corresponding to an induction period, see inset Fig. 2.2B). By contrast, when **6** is reacted with 10 equivalents of *exo*-NBE(CO₂Me)₂ (experiment B), insertion of a first *exo* monomer occurs within minutes (Fig. A28). Thus, the addition of an *exo* monomer after an *endo* unit is very rapid (experiment B), whereas the addition of two consecutive *endo* units is very slow (experiment A). Using the usual denomination for copolymerization rate constants, $k_{endo,exo} \gg k_{endo,endo}$. The value of $k_{endo,exo}$ is too high to be measured precisely via ¹H NMR, but a lower limit for $k_{endo,exo}$ could be determined on the account that the insertion of one *exo* monomer by **6** proceeds in less than 10 minutes (Fig. A28 and A32), that is to say a minimum of 6 insertions per hour, thus, $k_{endo,exo} \geq 6 \text{ h}^{-1}$. The isomerization of *exo*-NBE(CO₂Me)₂ in *endo*-NBE(CO₂Me)₂ is clearly observed in experiment B (Fig. 2.7). At the beginning of the polymerization, the only *endo* monomer present is engaged in the chelate **6** (1 equivalent relative to Pd), but soon after, 1.6 equivalents of *endo* monomer are present (Fig. 2.7). Despite the presence of a significant amount of *endo* monomer, its insertion is never observed (no *endo* H₂ protons, Fig. A28). This could either be due to the fact that the *endo* monomer is non-reactive (it is not inserted), or that the insertion of *endo* monomer is immediately followed by the insertion of an *exo* monomer, due to the high value of $k_{endo,exo}$. To lift this ambiguity, we have examined the reaction of **5** with 10 equivalents of *endo*-NBE(CO₂Me)₂ (experiment C in Fig. 2.6, Fig. A29).

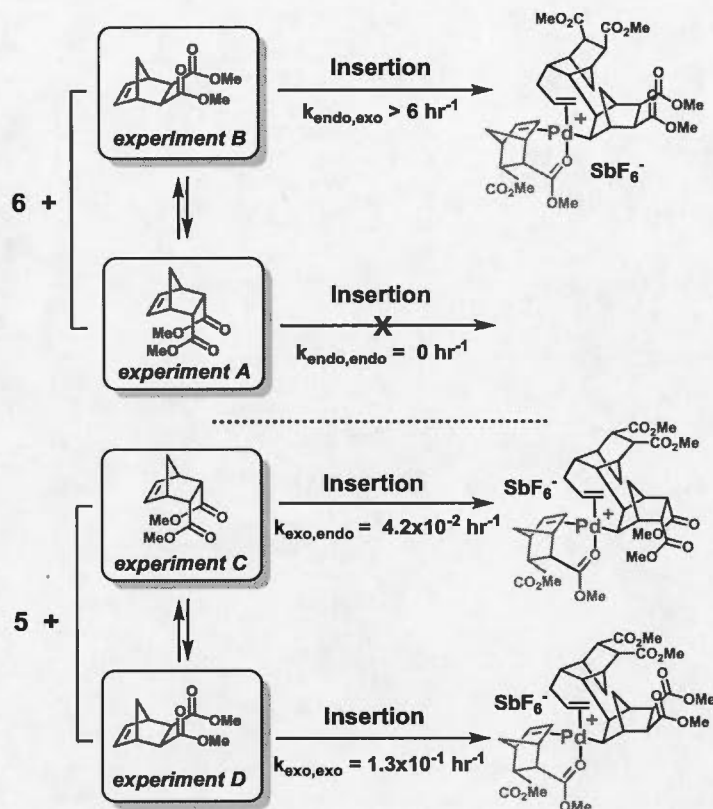


Figure 2.6 Reaction of NBE(CO₂Me)₂ with **5** or **6**. Only the first insertion is shown for the sake of simplification

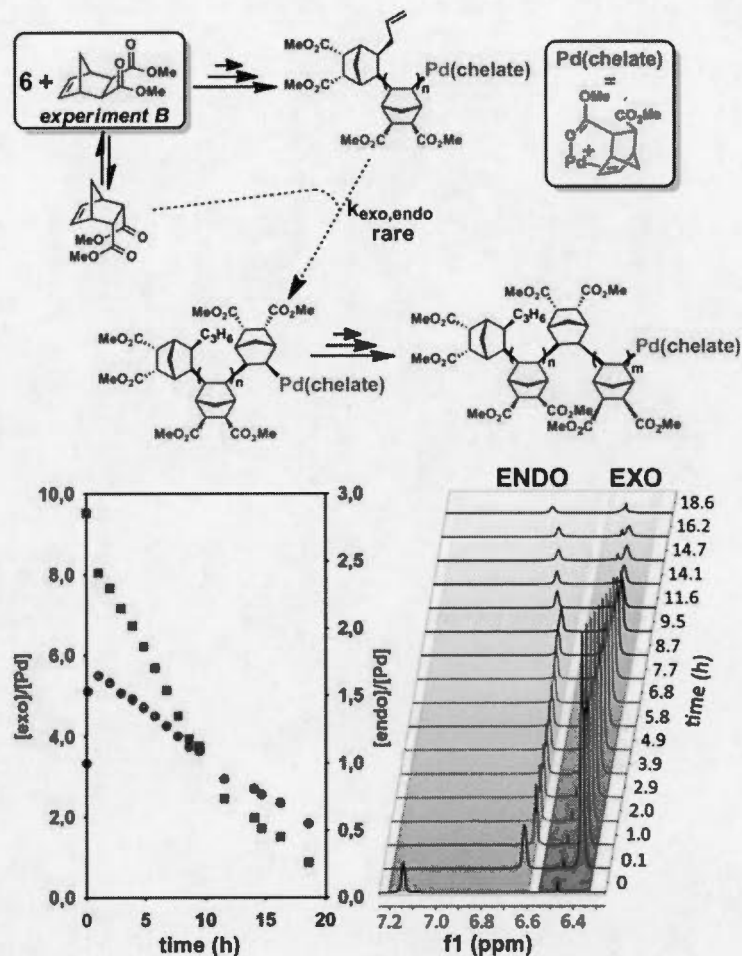


Figure 2.7 Polymerization of *exo*-NBE(CO₂Me)₂ (10 eq.) by **6** (experiment B). Left: equivalents of *endo* and *exo* monomers vs. time, right: overlay of the ¹H NMR spectra (olefinic region) vs. time. The olefinic resonance at 6.9–7.1 ppm corresponds to the double bond of the *endo* monomer which is in rapid exchange between the free form (at 6.29 ppm) and the chelated form (at 7.2 ppm, as seen at *t* = 0).

In experiment C, *endo*-NBE(CO₂Me)₂ is inserted, as shown by the apparition over a few hours of a characteristic doublet at 4.3 ppm corresponding to H₂ in an *endo* unit. Thus, the *endo* monomer is reactive and *k_{exo,endo}* is non null. The low stability of catalyst **5** in solution is another indication that the *endo* isomer can be inserted after

an *exo* unit. Indeed, when a solution of **5** in CD_3NO_2 ($[\mathbf{5}] = 0.032 \text{ mol L}^{-1}$) is left for 7 hours, 30% of the chelated *endo* monomer is inserted (Fig. A30). To determine the value of $k_{\text{exo},\text{endo}}$, the initial rate at which the *endo* monomer is inserted into the Pd-*exo*-C2 bond has been measured in three separate experiments (experiment C performed with respectively 0.5, 1 and 7 equivalents of *endo* $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$, Fig. A33). The reactions are zero order with respect to monomer concentration (as shown by linear kinetic profiles, Fig. A33), probably because the rate determining step is the insertion of the coordinated monomer in the Pd-C bond. The values of $k_{\text{exo},\text{endo}}$, obtained from the slope of the kinetic profiles, are respectively 3.6×10^{-2} , 4.1×10^{-2} and $4.9 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, which yield an average value of $k_{\text{exo},\text{endo}}$ of $4.2 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Table 2.3).

Table 2.3 Rate constants for the copolymerization of *exo* and *endo* $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ and reactivity ratios, r

Rate constant, hr^{-1}		Reactivity ratio
$k_{\text{exo},\text{exo}}$	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$r_{\text{exo}} = 3.1$
$k_{\text{exo},\text{endo}}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$	
$k_{\text{endo},\text{exo}}$	> 6	$r_{\text{endo}} = 0$
$k_{\text{endo},\text{end}}$	~ 0	

Contrasting with the lack of stability of **5** in solution (insertion of the *endo* chelate in Pd-*exo*-C2), solutions of **6** are stable indefinitely (Fig. A31), indicating that $k_{\text{endo},\text{endo}} \sim 0$. Therefore, two *endo* units cannot be inserted consecutively. The presence of an induction period for experiment A can be explained by the necessity for the catalyst to interconvert some of the *endo*- $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ into *exo*- $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ before polymerization can proceed. The value of $k_{\text{exo},\text{exo}}$ was measured in two separate kinetic experiments (experiment D in Fig. 2.6 conducted with respectively 3 and 10 equivalents of *exo* monomer, Fig. A34), leading to $k_{\text{exo},\text{exo}} = 0.13 \text{ h}^{-1}$. Once again, the kinetics is zero order with respect to monomer concentration. From the determination of the rate constants and reactivity ratios (Table 2.3), it is clear that the polymerization of functional polar norbornenes present some unique features.

As $r_{endo} = 0$, an *endo* unit is always isolated in the chain. When polymerizing an *exo* monomer, *endo* monomers are generated *via* retro Diels–Alder reaction and inserted as isolated units within the mainly *exo* chain (Fig. 2.8). When an *endo* monomer is polymerized, an *exo* monomer generated by retro Diels–Alder reaction is immediately inserted due to the high value of $k_{endo,exo}$; therefore the monomer feed is nearly exclusively constituted of *endo* monomer. Although the addition of an *exo* monomer after an *exo* unit is 3.1 times faster than the addition of an *endo* monomer ($r_{exo} = 3.1$), the insertion of two *exo* monomers consecutively is highly unlikely due to the low concentration of *exo* monomer in solution. Thus, the polymerization of the *endo* monomer leads to the formation of an alternating *endo*–*exo* copolymer. The catalyst has rectified 50% of the less reactive *endo* monomers into more reactive *exo* monomers. We have coined such mechanism rectification–insertion.

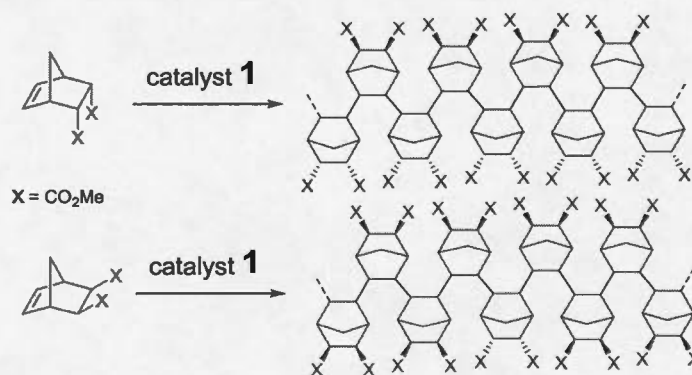


Figure 2.8 Polymerization via the rectification–insertion mechanism of functional PNBEs prepared from respectively *endo* and *exo* monomers.

Microstructural analysis of these polymers, either by ^1H NMR or ^{13}C NMR has been hampered by the broadness of the peaks caused by the rigidity of polynorbornenes in solution (Fig. A37–48). For the polymer prepared with *exo* NBE(CO₂Me)₂, the ^{13}C spectrum is constituted of very broad resonances, with a single peak observed at 173.1 ppm for C=O (Fig. A37–38). The complete absence of fine structure is

consistent with the presence in the polymer of *exo* and *endo* units statistically distributed. In contrast, for the polymer prepared with the *endo* monomer, the ^1H and ^{13}C NMR spectra are constituted of slightly sharper peaks, which are consistent with the regioregular structure of the alternating polymer. Three resonances observed at 172.4, 173.4 and 174.3 ppm in a $\sim 2:1:1$ ratio respectively (Fig. A39) could conceivably correspond to one resonance for *endo* C=O and two resonances for *exo* C=O (*endo* C=O are upfield relative to *exo* ones in **2**, **3**, **5** and **6**). The presence of two *exo* C=O peaks in same proportion could arise from two different tacticities arising from the placement of consecutive NBEs.

In order the rectification–insertion mechanism to be operating, two conditions must be met. First, the *endo* isomer must be interconverted into *exo*. It is also well established that Lewis acids (such as **1**) catalyze the Diels–Alder and retro Diels–Alder reaction^{167–169}. Since all the monomers of this study (Table 2.4) have been prepared by Diels–Alder reaction in one step, such interconversion is expected, albeit it is anticipated to be slower for poor dienophiles such as allyl alcohol. In the case of NBE(CHO), the occurrence of retro Diels–Alder reaction during the polymerization is revealed by the presence of inserted dicyclopentadiene within the polymer (acroleine loss by evaporation). We also have checked that dicyclopentadiene can be homopolymerized by **1** (yield = 30% for 0.2 mol% catalyst loading at 70 °C). Interestingly, freshly cracked cyclopentadiene can also be polymerized with **1**, leading to a polymer which is not entirely similar to polydicyclopentadiene by ^1H NMR (precise analysis of this polymer is beyond the scope of this paper, as it not a norbornene polymer). Second, $k_{\text{endo,endo}}$ must be significantly lower than the other propagation rate constants. Preliminary theoretical calculations indicate that $k_{\text{endo,endo}}$ is very low because of the large steric hindrance between the *endo* substituents of the penultimate inserted unit and the active site when two *endo* monomers are inserted in a row. Several elements point toward the fact the rectification–insertion mechanism is not only prevailing with NBE(CO₂Me)₂ but also

with other functionalized norbornenes. Induction periods are observed for the polymerization of predominantly *endo* monomers (Fig. A35), whereas induction periods are not observed for predominantly *exo* monomers. This induction period corresponds to the time period necessary to rectify the *endo* isomer into the *exo* isomer in order to unblock the *endo*-terminated growing chain. Furthermore, the ^{13}C NMR spectra of polymers prepared with mostly *endo* monomer or mostly *exo* monomer are not clearly different, and contain overlapping resonances, which is consistent with polymers which are constituted of both *endo* and *exo* units. With the rectification–insertion mechanism in operation, *endo* isomers become polymerizable. Thus, by extension, the polymerization can proceed with monomers containing as much as 70–100% *endo* isomer, that is to say, monomers obtained directly from Diels–Alder reaction which are not enriched in *exo* isomer (Table 2.4).

Table 2.4 Polymerization of functional NBEs ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)

monomer	<i>endo</i> (%)	cat. loading (mol %)	Yield (%)	M_n g/mol ^c	PDI ^c
NBE(CO ₂ Me) ^a	73	0.1	65	46,000	1.2
NBE(CO ₂ Me) ^b	73	0.01	35	63,000	1.5
NBE(CO ₂ H) ^a	75	0.1	71	31,000	1.2
NBE(CO ₂ H) ^b	75	0.1	57	24,000	1.2
NBE(CO ₂ H) ^b	75	0.01	40	252,000	1.3
NBE(CO ₂ H) ^b	45	0.1	55	81,000	1.7
NBE(CO ₂ H) ^b	45	0.01	40	477,000	2.1
NBE(CO ₂ H) ^b	45	0.002	15	609,000	2.6
NBE(CO ₂ H) ₂ ^a	0	1	93	81,000	1.5
CA ^a	0	0.5	83	146,000	2.1
CA ^a	0	0.2	13	315,000	1.3
NBE(CH ₂ Br) ^b	86	0.2	15	14,700	1.2
NBE(imide) ^a	35	1	80	8,050	1.3
NBE(imide) ^a	35	0.1	45	97,000	1.6
NBE(imide) ^a	5	1	80	57,800	1.1
NBE(CH ₂ OH) ^b	82	0.2	53	14,000	1.3
NBE(CHO) ^b	80	0.2	73	11,600	1.6
NBE(CHO) ^b	80	0.02	21	13,200	1.9

a. in solution in CH₃NO₂. b. without solvent c. determined by GPC (see ESI for conditions).

Thanks to this mechanism, catalyst **1** proved to be active for a wide array of monomers (Tables 2.1, 2.2 and 2.4). The catalyst is very versatile, as it is able to function in the presence of alcohols, esters, carboxylic acids, anhydrides, aldehydes, alkyl bromides, and amides. To our knowledge, out of the nine monomers probed here, four had never been polymerized before (CA, NBE(CO₂H)₂, NBE(imide), and NBE(CHO)). As a proof of the unique versatility of this reaction, the polymerization of aldehyde containing monomer NBE(CHO) was found to proceed in high yield (73% at 0.2 mol% catalyst loading) which contrasts with radical, cationic and anionic polymerizations which are usually not efficient to prepare linear polymers containing pendant aldehyde groups¹⁷⁰. Furthermore, this method is not only efficient for organosoluble but also for water soluble polymers such as PNBE(CO₂H)₂.

When the polymerization is performed in the absence of solvent, very low amounts of catalyst can be used (as low as 0.002 mol%), which is indicative of the exceptional robustness of the active species. The polymerization is then controlled by the drastic increase of viscosity associated with the formation of high T_g polymers, a physical limitation which could for example be mitigated by the use of heterophase processes. The polymers have in general low polydispersity indices ($1.1 \leq \text{PDI} \leq 1.6$), indicating some degree of livingness for this type of polymerization (a feature which will be further explored in a subsequent report). Monomers with high *exo* content (PNBE(imide) 5% *endo*, PCA, PNBE(CO₂H)₂) lead to polymers with a molecular weight higher than expected. As shown above, this behavior is a consequence of the rectification–insertion mechanism: even when starting from pure *exo* monomer, *endo* chelated species can be formed, and only the remaining (unchelated) fraction is rapidly polymerizing. When the monomer contains high amount of *endo* isomer, experimental molecular weights are commensurate with theoretical values, which is again indicative of a high degree of control for the polymerization. All these polymers exhibit T_g which are higher than 300 °C (Fig. A48), which is a consequence of the high rigidity of the PNBE backbone. Finally, it should be noted that the polymerization is highly tolerant, as monomers could even

be polymerized in air (catalyst **1** was prepared under nitrogen) with virtually identical yields to those obtained under inert atmosphere. For example, the polymerization of NBE(CO₂H) (75% *endo*, catalyst = 0.01 mol%, 24 hours at 70 °C) occurs in 40% and 42% yield when performed respectively under inert atmosphere and in air.

2.4 Conclusions

The novel rectification–insertion polymerization mechanism is a powerful mechanism for the preparation of rigid macromolecules obtained from polar NBEs, yielding functional polymers bearing highly valuable functional groups such as aldehydes, anhydrides, alcohols, alkyl halogens and carboxylic acids. Thus, this method offers the same level of versatility and practicality as highly popular chain-growth polymerizations such as ROMP or radical polymerizations. The reaction readily proceeds with *endo*-rich monomers directly obtained *via* Diels–Alder reaction with no need for cumbersome and time-consuming separation of both isomers. Furthermore, catalyst loadings as low as 0.002 mol% can be used, and both the monomer preparation and the polymerization can be performed in the absence of any solvent. Thus, the preparation of these rigid macromolecules is an archetypal example of green chemical process. This study has also aimed at clarifying the mechanism of polymerization of substituted NBEs. The *endo* isomers deactivate the catalyst because the *endo* active species are less soluble than the *exo* ones and the *endo* monomer forms a chelate with the naked catalyst. However, these limitations can be counteracted by the judicious choice of polymerization conditions, and, most importantly, by the action of the rectification–insertion mechanism. Thus, the naked Pd complex has a tandem role of polymerization catalyst and *endo/exo*isomerization catalyst. As two *endo* units cannot be inserted consecutively, it is possible to prepare alternating *endo–exo* copolymers when starting from an *endo* monomer only. We envision that this novel mechanism could be easily exploited further, for example by adding a separate Lewis acid which could catalyze

the retro/direct Diels–Alder reaction, which should putatively lead to a rate acceleration and the disappearance of the induction period. Furthermore, due to high degree of control of these polymerization, we believe that this mechanism open the way to the formation of a wealth of hierarchical nanostructures generated upon self-assembly of rigid functional amphiphilic block PNBs.

Acknowledgements

This work was supported by the NanoQuebec program (industry cooperation), the company Microbonds and NSERC (Discovery grant). We thank Moubarak Campaore, Florian Pierre, Alexandre Arnold, Jonathan Potier and Vladimir Kriuchkov for expert assistance and Prof A. Soldera (University of Sherbrooke, Canada) for DFT calculations. We also thank Dr G. Yap and Mr G. Andrade (University of Delaware) for X-Ray crystallographic analysis.

CHAPITRE III

ARTICLE SCIENTIFIQUE (ARTICLE)

“REDEFINING THE WORLD OF THERMOSET CHEMISTRY WITH GREEN CHEMISTRY”

Basile Commarieu^a, Jonathan Potier^a, Moubarak Campaore^a, Sylvain Dessureault^a,
Brian Goodall^b, Li Xu^c, Jerome P. Claverie^{a*}

a. NanoQAM, Quebec Center for Functional Materials, UQAM, Dept of Chemistry, Succ Centre Ville CP8888, Montreal H3C3P8, Qc., Canada

b. Valicor Renewables, 107 Von Braun Drive NW Huntsville, AL 35806, USA

c. IMRI, AStar, 3, Research Link, University of Singapore, Singapore 117602, Singapore

Soumis dans le journal : **Nature Chemistry**

Cet article porte sur le développement d'une nouvelle plateforme de thermodurcissables de hautes performances issus d'une chimie verte. Leurs propriétés égalent voir même dépassent les meilleurs thermodurcissables actuels qui eux sont, pour la majorité, issus d'une chimie polluante/toxique pour l'environnement et pour l'Homme.

Dans un premier temps, nous avons développé de nouveaux polyNBES fonctionnalisés via une chimie simple, propre et peu dispendieuse. Ces polymères ont ensuite été réticulés avec des molécules bio-sourcées pour obtenir des thermodurcissables pouvant résister à des températures allant jusqu'à 350°C.

Parallèlement, nous avons découvert la capacité des polyNBEs à pouvoir stabiliser les CNTs et également leur facilité à être électrofilé dans l'eau. Nous avons alors combiné ces avantages pour produire des fibres conductrices thermodurcissables. D'autres matériaux fonctionnels tels que des films conducteurs transparents thermodurcissables ont également été élaborés sans utilisation de COV. Du fait de leur versatilité, leur robustesse et leur synthèse via une chimie verte ces thermodurcissables présentent une réponse directe à l'évolution nécessaire des systèmes actuellement utilisés s'appuyant sur une technologie vieillissante.

J'ai développé les deux systèmes catalytiques permettant de polymériser efficacement les NBEs fonctionnalisés et j'ai mis au point les synthèses employées pour post-fonctionnaliser les polymères. J'ai découvert la capacité des polyNBEs fonctionnalisés à pouvoir stabiliser les CNTs en solution et j'ai réalisé les films conducteurs. La formulation des thermodurcissables, la réticulation et les analyses (TMA, DMA, TGA-MS) ont été réalisées par Jonathan Potier, Moubarak Campaore, Sylvain Dessureault et moi-même. L'électrofilage, les analyses FTIR et par microscopie optique des fibres et les analyses 4 pointes des films ont été réalisées par Moubarak Campaore et moi-même. Les analyses AFM des films ont été réalisées par Jonathan Potier et moi-même. Les analyses SEM, TEM et tests de traction ont été réalisées à Singapour sous la direction du Dr. Li Xu. Les synthèses des monomères, des polymères et leurs analyses par RMN ^1H , FTIR(ATR), GPC et TGA-MS ont été réalisées par Jonathan Potier, Moubarak Campaore, Sylvain Dessureault et moi-même.

Le manuscrit (incluant le matériel supplémentaire, Appendice B) a été rédigé par Jerome P. Claverie, Brian Goodall, Li Xu et moi-même.

3.1 Abstract

Thermosetting materials (thermosets) are 3D-network forming molecules used for a wide range of commercial applications. These materials, although they exhibit unique thermal and mechanical properties, derive from toxic and environmentally harmful intermediates. We here report the rational design of a novel thermoset platform using green chemistry principles. This platform is based on functional polynorbornenes prepared by catalytic solvent-free insertion polymerization of substituted norbornene monomers. These monomers are in turn prepared by solvent-free Diels-Alder reaction. Using a catalytic epoxidation reaction with H_2O_2 , an epoxidized polynorbornene was prepared and was cross-linked with bio-based molecules such as glycerol or isophorone diamine, leading to epoxy thermosets exhibiting glass temperatures higher than 300 °C. Furthermore, the functional polynorbornenes were also found to form thermosetting fibers via electrospinning, leading to the formation of novel fiber materials stable up to 350 °C. Using a water soluble polynorbornene, the synthetic scheme to access the fibers, from monomer synthesis to fiber preparation, did not involve any organic solvent. Finally, the same polymer was found to promote the dispersion of carbon nanotubes, leading to the formation of highly conductive thermosets. Thus, we have devised a proof of principle that it is possible design thermosets with remarkable thermal and mechanical properties using green chemistry principles.

3.2 Introduction

Thermosetting materials, also referred as thermosets, are 3D-network forming molecules which are widely used for a myriad of applications, from the mundane convenience product (cements, adhesives, protective coatings...) to the high-tech material devoted to aerospace or microelectronic usages. Today's world cannot

function without thermosets. Over the last twenty years, considerable efforts have been made to prepare novel thermoplastics using green chemistry concepts¹⁷¹. In comparison, little has been achieved in the domain of thermosets despite the fact they are produced on a huge scale. Many thermosets originate from highly toxic feedstock such as isocyanates for polyurethanes or formaldehyde for phenolic resins. Bisphenol A (BPA), a known endocrine disruptor¹⁷², intervenes in the preparation of epoxy resins, via its derivative, bisphenol A diglycidyl ether. It has been reported that BPA can leach out from such epoxy resins under certain environmental conditions^{173,174}. BPA can be replaced by other structurally resembling bisphenols such as BPF or BPS¹⁷⁵ but it has been argued recently that such replacements are also biologically active^{176,177}.

In this work, we undertook the challenge of designing a novel thermoset platform using green chemistry concepts. Thus, we should rely on cleaner, safer and more efficient processes, generating less waste, and if possible relying on renewable feedstocks^{178,179}. Our attention initially set on epoxy thermosets. This epoxy platform should be entirely devoid of bisphenols, yet it should rely on widely available low-cost chemicals. In conventional epoxy resins, the epoxide functionality derives from the epichlorohydrin synthon¹⁸⁰, a highly toxic chemical¹⁸¹. In the novel epoxy platform, the use of epichlorohydrin should be avoided. The platform should also be multifunctional, that is to say it should have the capacity to be used in a variety of applications while sustaining compatibility with known thermoset application processes. Last, the thermal, mechanical and optical properties of the novel thermoset should rival those of the best existing systems.

The quest for greener epoxys recently sparked interest with the development of bio-based thermoset epoxy resins¹⁸². For example, epichlorohydrin, notwithstanding its toxicity, can be prepared from biobased glycerol¹⁸³. Epoxidized vegetable oils have also been used to construct epoxy resins, however, their use is limited by their low glass temperature, T_g , due to the inherent flexibility of the linear fatty acid chain¹⁸².

T_g is a fundamental characteristics of any thermoset, higher T_gs being actively sought for a variety of high-performance applications.

Here, we present the design of a green thermoset platform based on widely available, economically viable chemicals (Figure 3.1). We demonstrate that the resulting novel epoxy resins offer an unique opportunity to prepare materials with T_g as high as 350 °C, which to our knowledge are the highest T_gs reported for epoxy thermosets. Carbon nanotubes (CNT) can be easily dispersed within these thermosets, leading to the formation of transparent conducting glassy surfaces. We also demonstrate that this novel thermoset platform extends beyond the conventional epoxy known forming processes. For example, unlike conventional thermoset epoxys, they can form fibers via electrospinning in water. The resulting fibers in which CNTs are well-dispersed lead to polymeric conducting fibers with unique thermal stability, thus forming a first example of 'green' electrical wire.

3.3 Results and Discussion

Our novel thermoset platform stems from the chemistry of functional norbornenes (NBEs), which arise from Diels-Alder reaction between an essential C5 feedstock dicyclopentadiene, DCPD, and fundamental synthons such as acrylic acid or butadiene (Figure 3.1). This Diels-Alder reaction can be performed in the absence of organic solvent¹⁸⁴, and leads to the formation of majoritarily *endo* substituted NBE (kinetic isomer), which can be collected by simple distillation. In our hands, the solvent free reaction of acrylic acid and DCPD leads to the formation of 5-norbornene-2-carboxylic acid, NBE(CO₂H), in 95% yield prior distillation (Figure B3). As starting materials for the novel thermoset platform, we used NBE(CO₂H) (*endo:exo* = 60:40), and 5-vinyl-2-norbornene, NBE(vinyl) (*endo:exo* = 75:25). The

1,2-insertion polymerization of NBE leads to a saturated polymer with extremely high T_g (≥ 350 °C, too high to be measured accurately) and unique optical and mechanical properties^{141,151,152}. The polymerization of substituted NBEs was historically plagued by the lack of reactivity of the *endo* isomer but we recently discovered a novel rectification-insertion polymerization mechanism whereby the little reactive *endo* isomer is converted *in situ* into the more reactive *exo* isomer so that two *endo* monomers are never inserted in a row⁹⁶. Thus, the solvent-free polymerization of NBE(CO₂H) catalyzed by allylPd(CH₃NO₂)₂⁺, SbF₆⁻ (0.01 mol% relative to monomer) leads to the formation of PNBE(CO₂H), **1**, in 45% yield. The polymerization stops because the polymer/monomer mixture reaches a gel point. The polymer can be collected by precipitation in ethyl acetate and the unreacted NBE(CO₂H) can be separated from ethyl acetate by simple distillation. The recycled NBE(CO₂H) was found to be pure enough to be used for another polymerization without any change in yield. Reaction of PNBE(CO₂H) with diethanol amine leads to the formation of a water-soluble polymer **2**. Transparent solutions of **2** (Figure 3.1) were obtained at concentrations as high as 50 wt % in water.

The polymerization of NBE(vinyl) was found to be more problematic. Catalytic systems reported for this type of polymerization have either very low reactivity, or react with both of the double bonds present on the monomer leading to an ill-defined polymer structure. For example, it was reported that the catalyst $[(1,5\text{-COD})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}]/\text{PPh}_3/\text{Na}\{\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}$ (COD = cyclooctadiene) leads to the formation of a polymer with 95% yield when a high catalyst loading is used (0.5 mol%), but the yield drastically decreases with lower catalysts loadings⁹⁰. The catalyst $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_4]^{2+} \cdot 2 \text{BF}_4^-$ promotes the insertion of NBE(vinyl) but reacts with the pendant double bond leading to an insoluble cross-linked polymer¹⁸⁵. In our hands, several nickel-based or palladium-based catalysts we assessed were indeed found to react with the pendant double bonds (see supporting information), leading either to the formation of branches, hyperbranches or eventually cross-links (insertion pendant double bond insertion) or to the formation of very low molecular weight oligomers (chain transfer to the pendant double bond). In either case, the integral of

the vinyl protons of the polymer as measured by ^1H NMR is lower than expected (3 vinyl protons for 9 backbone protons, compare Figure B13 and B14 to B4). Recently, Wakatsuki *et al* discovered that the catalyst $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{PCy}_3/\text{CPh}_3[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ efficiently polymerizes NBE(vinyl) in the absence of side reaction for the pendant double bond¹²⁰. However, the resulting polymers have very high molecular weights ($M_n \geq 200,000$ g/mol). In solution, they are extremely viscous, rendering any post-functionalization step difficult unless a huge excess solvent of organic is used. We discovered that the catalyst $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{AgSbF}_6/\text{PPh}_3$ leads to the formation of a low molecular weight polymer, **3**, ($M_n = 12,000$ g/mol, PDI = 2.2) which contains one pendant double bond per inserted monomer, as measured by ^1H NMR. Using 0.01 or 0.02 mol% of the catalyst, the polymer is obtained in 45% or 85% yield respectively. Once again, the unreacted monomer can be collected by distillation and reused for further polymerization. Epoxidation of **3** could be accomplished using H_2O_2 / formic acid / acetic acid system in yields as high as 85%. Alternatively, the epoxidation could also be performed with 2 mol% of methyltrioxorhenium (VII) as catalyst in 75% yield^{186,187}. Characterization by ^1H NMR indicates that with both methods more than 95% of the pendant double bonds are epoxidized (Figure B4). Furthermore, as shown by GPC, the epoxidation occurs without altering the molecular weight distribution of the polymer (Figure B5). Importantly, the preparation of polymer **4** does not necessitate toxic epichlorohydrin but relies on catalytic methods and low toxicity oxidants (H_2O_2). Polymers **1**, **2** and **4** form the basis of the novel thermoset platform. The architecture of these polymers can be easily tailored, if necessary. For example, epoxide and acid functionalities can be spatially separated in the polymer by copolymerization with another monomer. For example, using the same method as above, we were able to prepare copolymers of NBE(CO_2H) and NBE, of NBE(vinyl) and NBE, and of NBE(vinyl) with NBE(CO_2H) (see supporting information).

An epoxy resin is obtained upon cross-linking of an epoxy monomer containing at least two epoxide functionalities with a cross-linker molecule, which contains at least

two functionalities susceptible to react with the epoxy monomer. In this work, we found that polymer **4** and polymer **1** could respectively serve as epoxy monomer and cross-linker. Upon thermally reacting polymer **1** with either **5** or **6**, two bio-based epoxy monomers, thermosets with $T_g \geq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Table 3.1) are obtained. Such values are extremely elevated in comparison to the thermosets prepared by reaction of **5** (67 mol%) or **6** (67 mol%) with 4-[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl]phenylamine (bisphenol A diamine, 33 mol%) which are respectively 68 and 12 $^{\circ}\text{C}$, as measured by differential scanning calorimetry (Figure B34). The mechanical properties of the thermosets were assessed by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA, see Figure B16-B28), indicating a high storage modulus, even at 150 $^{\circ}\text{C}$. The thermosets are also impervious to swelling, with less than 2.5% swelling after two week immersion in NMP.

Polymer **4** can be used as an epoxy monomer which can be cross-linked with glycerol (**7**), sebacic acid (**8**) and isophorone diamine (**9**), which are all bio-based cross-linkers. Importantly, polymer **4** is soluble in isophorone diamine, thus precluding the need of organic solvent to prepare the thermoset. Again, once cured, the thermosets exhibit very high T_g and high mechanical properties (Table 3.1). Comparative thermosets in which polymer **4** is replaced by diglycidyl ether of bisphenol A exhibit T_g which are all less than 100 $^{\circ}\text{C}$ (Figure B34). Complete cross-linking of the sample is ensured by the disappearance of the characteristic epoxide band at 874 cm^{-1} in FTIR spectroscopy (see Figure B23, B25 and B27)¹⁸⁸. Tensile tests were performed on thermosets prepared cross-linked with **9** (See Figure B30-B31). The Young modulus are respectively 2.83 ± 0.18 and 3.21 ± 0.12 GPa (average of 4 dog-bones) for experiments 6 and 7 (Table 3.1). For experiment 6, the coefficient of thermal expansion (CTE), as measured by thermomechanical analysis, is $48\text{ }\mu\text{m}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ at 30 $^{\circ}\text{C}$ and $50\text{ }\mu\text{m}/(\text{m}^{\circ}\text{C})$ at 275 $^{\circ}\text{C}$ (Figure B28).

The thermosets based either on polymer **1** or polymer **4** have to our knowledge the highest T_g s reported for epoxy thermosets. They also offer unique mechanical

properties, as shown by the low CTE at 275 °C (expt 7), very high storage modules (as high as 4 GPa at room temperature for expt 1 and higher than 1 GPa for expt 6 and 7). Thus, these polymers offer a convincing proof of principle that green chemistry principles can be used to design a novel epoxy platform with a set of properties which surpass those of conventional bisphenol containing epoxys. Furthermore, these novel polymers can be readily used in combination with conventional epoxys. For example, we have used polymer **4** as a reinforcement of a 100% bio-based epoxy prepared by reacting trimethylolpropane triglycidyl ether (TPTE) with isophorone diamine, **9**. In the absence of **4**, the bio-based epoxy has a T_g below room temperature, and a storage modulus below 10 MPa at room temperature. By spiking TPTE with only 10% of polymer **4** (**4** is readily soluble in TPTE), then the T_g increases to 63 °C and the storage modulus to more than 2000 MPa (Figure B33 and Table B5). This approach can be adapted to commercial epoxy formulations in order to easily enhance mechanical and thermal properties, thus indicating the remarkable versatility of this green epoxy platform.

Table 3.1 Main characteristics of the green pNBE-based thermosets as epoxy thermosets

Expt	Epoxy monomer	Cross-linker	Composition (% mol)	T _g (onset)	T _g (peak)	E' (MPa)		
						40°C	150°C	250°C
1	5	1	67-33	≥ 350	≥ 350	4100	1200	690
2	6	1	67-33	315	≥ 320	2000	935	685
3	4	7	80-20	150	240	1100	700	<100
4	4	7	50-50	170	235	2400	1500	<100
5	4	8	67-33	200	245	1550	500	110
6	4	9	67-33	≥317	≥ 340	3130	1560	1240
7	4	9	50-50	295	≥ 340	2700	1650	901

5 : glycerol diglycidylether (GDE); 6 : butanediol diglycidylether (BDE); 7 : glycerol; 8 : sebacic acid ; 9 : isophorone diamine (IPD)

The PNBE-based thermosets are not only useful as green alternative to bisphenol-containing epoxys, they also extend the typical scope of applications of thermoset materials. For example, such materials can be used to prepare fibers by electrospinning¹⁸⁹, in contrast to conventional epoxy resins. To our surprise, we found that a mixture of polymer 4 and 9 dissolved in DMF (entry 3, Table 3.2) could be electrospun to form fibers (Figure 3.2) of 2.8 μm diameter. These fibers are soluble at room temperature in organic solvents such as DMF, indicating that cross-linking does not occur during the electro-spinning process. However, upon heating, cross-linking occurs, as shown by the disappearance of the epoxy band at 874 cm^{-1} and the appearance of the alcohol band around 3500 cm^{-1} by FTIR spectroscopy (see Figure B37). Once cross-linked, these epoxy fibers are insoluble in organic solvents such as DMF or THF or water, and they retain their shape and characteristic dimensions when heated at 300-350°C. To our knowledge, this novel material constitutes the first example of epoxy-based fibers. Interestingly, carbon nanotubes (CNTs) could be

dispersed in the DMF solution of **4** prior electrospinning (expt 4, Table 3.2). The resulting fibers were found to contain isolated CNTs, as shown by TEM microscopy (Figure 3.2, expt 4) and to conduct electricity. However, the preparation of such fibers is hampered by the fact that the starting solution (CNT dispersed in a solution of **4** in DMF) have a poor colloidal stability. Thus the electrospinning experiment had to be performed immediately after mixing the CNTs (see below for an alternative).

Table 3.2 Formation of thermoset fibers by electrospinning

Expt	Polymer	Cross-linker w/w	CNTs	Solvent	Voltage (kV)	Injection (ml/min)	Fiber diameter (μm)
1	1	-	-	DMF (40% w/w)	20-2kV	0.001	0.53
2		-	-	DMF (40%w/w)	22-2kV	0.2	5.82
3	4	IPD 10%	-	DMF (40% w/w)	20-2kV	0.1	2.81
4		IPD 10%	1%	DMF (30% w/w)	22-2kV	0.2	14.30
5	2	-	-	Water (45% w/w)	24-2kV	0.05	4.75

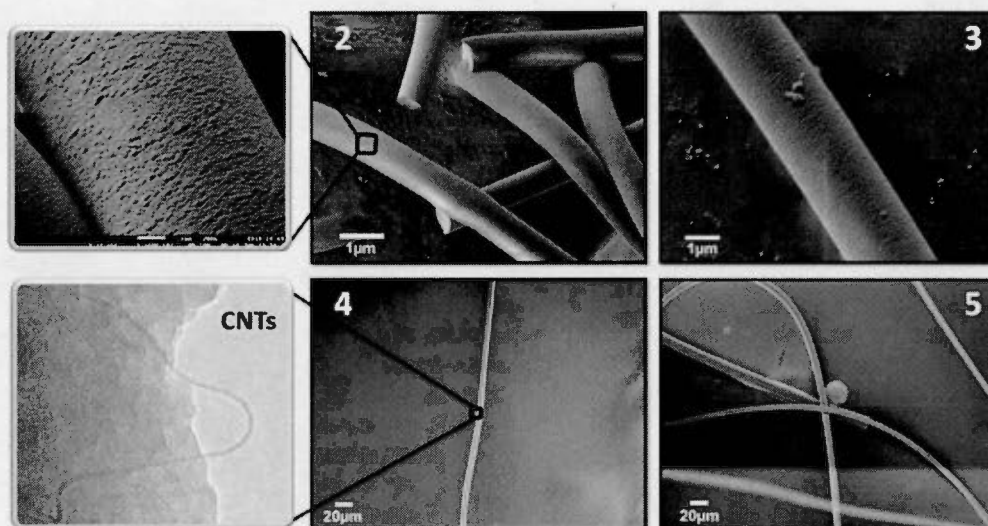


Figure 3.2 Pictures of the thermoset fibers obtained after curing (the number corresponds to the experiment in Table 3.2). All pictures were taken by scanning electron microscopy (SEM) except the zoom of picture 4, showing an isolated CNT within the fiber, as observed by transmission electron microscopy (TEM)

The fiber preparation could be simplified upon realization that cross-linking of polymer 1 and 4 occurs thermally in the absence of added cross-linker. Polymer 4 can self cross-link via etherification, that is to say via ring-opening polymerization of the epoxide groups - a reaction which is well established¹⁹⁰. The mechanism by which polymer 1 cross-links is unclear at this time. Polymers 1 and 4 dissolved in DMF could be easily electrospun, leading to the formation of fibers (Figure 3.2) of 0.53 and 5.82 μm diameter respectively. These fibers are soluble in DMF at room temperature, but they cross-link upon heating at 200 $^{\circ}\text{C}$, as shown by the total insolubility in DMF, THF or water of the fibers once cross-linked and the disappearance of the epoxide group at 874 cm^{-1} by FTIR(ATR) spectroscopy (polymer 4). Once again, cross-linking occurs with no alteration on shape and fiber diameter. However, electrospinning of polymers 1 and 4 requires the use of an organic solvent. A VOC-

free alternative was found with **2**, a water-soluble polymer, which forms an irreversible thermoset once heated above 200 °C. Thermal gravimetry analysis coupled with mass spectroscopy reveals that the cross-linking reaction occurs around 200 °C, with loss of water (only fragment detected by MS at $m/z = 18$, Figure B11 and B12). In infrared spectroscopy, the acid C=O stretch vibration at 1705 cm^{-1} of the carboxylate in **2** disappears to the benefit of two new bands at 1651 and 1712 cm^{-1} , which are corresponding to ester and amide bands respectively (Figure B10). Thus, 8 μm diameter fibers are formed when electrospinning an aqueous solution of **2** (Table 3.2). These fibers are readily soluble in water, but they become insoluble in any solvent once heated at 250°C. Thus, using the PNBE-type polymers, thermoset fibers of very high T_g and unique thermal resistance (up to 350 °C, as shown in Figure B35-B39) could be obtained via electrospinning. Remarkably, for polymer **2**, neither the synthesis of the monomer NBE(CO₂H), nor the preparation of the polymers (**1** and **2**) or the formation of the fibers required any organic solvent.

Interestingly, polymer **2** was also found to favor the dispersion of carbon nanotubes (CNT) in water. CNTs aggregate in solution due to very strong intermolecular van der Waals and π - π stacking interactions. Several strategies have been used to prevent this aggregation phenomenon, some which covalently modify the surface of the CNT¹⁹¹, other which rely on the formation of supramolecular interactions^{192,193}, the latter being preferable when the beneficial properties of the π -conjugated CNT backbone must be preserved. We found that polymer **2** forms supramolecular hydrophobic interactions with the CNT surface, leading to the formation of stable free-flowing dispersions in water (Figure B40). Once dried, the dispersion led to the formation of nanocomposite CNT/polymer **2** in which CNTs were homogeneously dispersed, as shown by atomic force microscopy (Figure B44-45). The nanocomposite could then be cured at 200 °C to lead to the formation of a thermoset which does not swell anymore in toluene, THF, DMF or water (prior curing, the nanocomposite is soluble in water). As shown by AFM, the curing step does not alter

the morphology of the nanocomposite, and the CNTs remain well-dispersed. Furthermore, the conductivity, as measured with a van der Pauw method, remains identical before and after curing, with a percolation threshold well below 1 wt% (Figure B41), in agreement with the good dispersion of the CNTs^{192,194}. Using this method, conducting papers could easily be formed by simply immersing a porous cellulosic filter in a solution of **2** containing CNTs, and by drying them at 200 °C, leading to the cross-linking of the thermoset (Figures 3.1 and B41). The conducting papers are devoid of visual defects, and exhibit high conductivities, up to 100 mS/cm, which is in the range of the highest conductivities reported for multi-wall CNT/polymer nanocomposites¹⁹⁴.

3.4 Conclusions

One of the most important challenges currently facing synthetic polymer chemists is to design novel materials with properties better than existing materials using synthetic routes which are acceptable in terms of environmental constraints, toxicological and safety concerns as well as societal expectations. In order to address this challenge, we provide here for evidence that green chemistry is a valuable tool to design novel thermosets. In particular, using a series of polynorbornenes prepared by solvent-free Diels-Alder reaction and catalytic insertion polymerization, it has been possible to prepare novel epoxy resins, fibers and conducting thermosets all exhibiting unsurpassed thermal properties and favorable mechanical properties. Interestingly, these materials are free of bisphenols, and they rather contain widely available, inexpensive renewable feedstocks such as glycerol.

Methods

Synthesis of polymers **1-4**, of all thermosets and fibers and analytical details (NMR, FTIR, DMTA, TMA, AFM, SEM) can be found in the Supplementary Information

CHAPITRE IV

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

4.1 Conclusion

Depuis plusieurs années, l'évolution et l'étude des systèmes catalytiques pour l'insertion des NBEs fonctionnalisés n'ont apporté que peu de réponses sur le mécanisme de polymérisation avec des résultats qui ne se corroborent pas systématiquement. Par exemple, la plus part du temps l'insertion des monomères possédant des fonctionnalités en position *exo* est décrite beaucoup plus rapide que celle de leurs homologues *endo* alors que d'autres études montrent le contraire. Egalement, l'insertion du métal est majoritairement décrite en position *exo* sur le norbornène mais est également trouvée en position *endo* dans certaines études. Beaucoup de questions restent sans réponse et les catalyseurs développés se heurtent toujours aux mêmes problèmes empêchant des évolutions significatives dans ce domaine. Pour répondre à cette problématique de taille, nous avons dans un premier temps étudié méticuleusement le mécanisme d'insertion et de désactivation des NBEs fonctionnalisés. Pour cela, nous avons développé un système catalytique, dérivé du catalyseur 'nu' présenté par Risse¹⁰⁶, qui se trouve être hautement actif pour l'insertion des NBEs fonctionnalisés. En décortiquant le mécanisme dès les premières insertions des différents isomères du NBE(CO₂Me)₂, nous avons fait la découverte du mécanisme de rectification et d'insertion. Ce mécanisme apporte une toute nouvelle approche pour la polymérisation de ces monomères fonctionnalisés et surtout fournit des informations primordiales pour le développement futur de nouveaux catalyseurs encore plus actifs. Ces travaux ont permis d'obtenir un article scientifique à haut impact.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la production de nouveaux matériaux fonctionnels et leurs applications. En plus d'avoir développé deux nouveaux catalyseurs très actifs pour la polymérisation des NBEs fonctionnalisés, nous proposons une toute nouvelle plateforme de thermodurcissables. Ce type de polymères s'avère très intéressant dans des applications variées telles que la dispersion des CNTs et la formation de fibres par électrofilage. Dans chaque cas, les matériaux obtenus via des concepts de chimie verte, peuvent être utilisés à de très hautes températures ce qui permet aux polyNBEs de se démarquer par rapport aux polymères conventionnels généralement utilisés dans ces applications. Les résultats très prometteurs obtenus dans ces différents domaines ouvrent ainsi la voie à des études approfondies pour adapter ces matériaux à des applications spécifiques. Ces travaux ont débouché sur la soumission d'un article et sur l'obtention d'un brevet du fait de l'intérêt industriel des matériaux obtenus.

4.2 Perspectives

4.2.1 *Amélioration des catalyseurs*

Grâce à nos travaux, nous sommes aujourd'hui capables de présenter les meilleures activités de polymérisation des NBEs fonctionnalisés avec des quantités de catalyseurs jusqu'à 100 fois plus faibles que dans la majorité des études rapportées jusqu'ici. Cependant, les catalyseurs utilisés dans cette étude sont à base de palladium ce qui rend leur utilisation dispendieuse. C'est pourquoi deux principales solutions s'offrent à nous pour diminuer le coût du système catalytique. La première revient simplement à développer de nouveaux systèmes catalytiques au palladium plus performants afin de diminuer la quantité de catalyseur nécessaire. La découverte du mécanisme de rectification et d'insertion va sans doute permettre d'atteindre ce but grâce à une meilleure compréhension du mécanisme de polymérisation. La seconde revient à remplacer le palladium par le nickel dont le prix est plus de 1000 fois inférieur. Nous avons vu que ces dernières années de nombreux catalyseurs à base de

nickel ont été développés pour la polymérisation du NBE, cependant ils sont bien souvent incapables d'insérer les NBEs fonctionnalisés à moins d'être utilisés en présence de grandes quantités de NBE et/ou de MAO. Leurs faibles activités d'insertion des NBEs fonctionnalisés imposent l'utilisation de très grandes quantités de pré-catalyseur conduisant inévitablement à l'augmentation en parallèle de la quantité de co-catalyseur. Bien que le nickel soit très abordable comparé au palladium, le prix des co-catalyseurs employés est très élevés. De plus, les grandes quantités du système catalytique induisent des problèmes de contamination du polymère obtenu à cause des résidus catalytique. C'est pourquoi, les activités des catalyseurs au nickel ne permettent pas à l'heure actuelle de remplacer ceux à base de palladium.

Pour la suite, il serait très intéressant de faire le même genre d'étude que nous avons réalisé dans le chapitre 2 sur l'insertion des NBEs fonctionnalisés en utilisant le même type de catalyseur 'nu' mais en remplaçant le palladium par le nickel afin de voir si le mécanisme de rectification et d'insertion survient également avec ces catalyseurs. Egalement il serait fort intéressant de réaliser une étude sur l'utilisation d'acides de Lewis qui, nous supposons, pourraient augmenter la vitesse de réaction de rétro Diels-Alder et donc faciliter l'étape de rectification des isomères *endo* en forme *exo*.

4.2.2 La dispersion des CNTs

Nous avons découvert la capacité remarquable des polyNBEs à stabiliser les CNTs en solution sans utilisation de surfactant. Nous supposons que ce caractère vient de l'affinité de la chaîne très hydrocarbonée et très hydrophobe du polyNBE avec la surface des CNTs. Des fibres et des films conducteurs et transparents présentant des hautes propriétés mécaniques mêmes à des températures élevées ont été facilement obtenus sans l'utilisation de COV rendant le procédé très attractif. C'est la première fois qu'un polymère avec de hautes propriétés mécaniques même à température

élevées est capable à la fois de stabiliser des CNTs et de former des fibres conductrices par électrofilage dans l'eau.

Une étude approfondie sur la dispersion des CNTs avec ces polymères permettrait de déterminer la quantité maximale de CNTs pouvant être stabilisée avec ce type de polymères et ça en fonction de plusieurs paramètres tels que, les fonctionnalités portées par le polymère, le solvant et le type de CNTs utilisés. De plus, il serait intéressant d'étudier les structures des films formés afin de voir comment sont dispersés les CNTs dans la matrice de polymère. Une étude pourrait également être portée sur le pouvoir de renforcement des CNTs dans ces matériaux avec des analyses mécaniques sur les films et les fibres renforcés.

4.2.3 Développement des thermodurcissables

Dans le chapitre 3, nous avons présenté de nouveaux thermodurcissables aux propriétés thermiques et mécaniques très élevées avec notamment des thermodurcissables obtenus dans l'eau et des thermodurcissables à base d'époxy possédant les plus hautes T_g jusque-là rapportées. Les polymères que nous avons synthétisés sont issus de molécules simples, faciles d'accès, peu onéreuses et respectant des principes de la chimie verte. Nous avons utilisé des agents réticulants biosourcés tels que le glycérol et l'acide sébacique. Nous avons été capables d'obtenir ces thermodurcissables sans COV sous différentes formes. Grâce à la technique d'électrofilage nous avons pu produire des fibres nanométriques thermodurcissables à partir de polyNBEs contenant des époxy ou des polyNBEs hydrosolubles. Ces polymères ont également été utilisés pour stabiliser des CNTs et former des composites conducteurs sous forme de films et de fibres à partir de solutions aqueuses. Ces polymères peuvent également être employés pour renforcer des thermodurcissables commerciaux présentant des faibles T_g . Au vu des importantes améliorations des propriétés mécaniques lors de l'ajout de seulement 10% de nos polymères, ce type de polymère et ses dérivés pourraient être adaptés à d'autres formulations en tant qu'additif de renforcement.

De nombreuses autres possibilités peuvent être envisagées pour utiliser ces polymères dans des thermodurcissables. Par exemple, le polyNBE(vinyl) employé dans cette étude peut être solubilisé à 50% massique dans le styrène et le divinylbenzène. On pourrait ainsi envisager de réticuler ce mélange par différents moyens comme la vulcanisation, par réaction photochimique ou encore par réaction radicalaire. Ces nombreuses possibilités de formulation donnent accès à une multitude d'études de formulation.

Nous avons ainsi développé une nouvelle plateforme versatile pour la production, par le biais d'une chimie verte, de thermodurcissables de nouvelle génération présentant d'excellentes propriétés pouvant ainsi rivaliser avec les thermodurcissables les plus performants jusque-là recensés qui eux sont issus d'une chimie polluante et qui posent des problèmes importants de toxicité.

4.2.4 Cristaux photoniques

Les cristaux photoniques résultent de la formation de motifs nanométriques qui se répètent dans l'espace 1D, 2D ou 3D dans des matériaux diélectriques. Cela induit une variation périodique de l'indice de réfraction provoquant la formation d'une bande interdite photonique ainsi capable de modifier ou de stopper la propagation des photons¹⁹⁵. Le contrôle sur les propagations des ondes permet principalement de développer des miroirs à haute réflectivité et d'améliorer le guidage des ondes. Les applications visées sont très diverses, allant du transport d'informations, formation de lentilles hautes précisions jusqu'aux peintures et encres dynamiques. Il existe deux principales techniques de préparation de tels systèmes¹⁹⁵. La fabrication « top-down », tel que les techniques de gravure et photolithographie. Elles présentent une très grande précision sur l'uniformité des motifs mais elles ne sont pas adaptées pour la formation de grande surface du fait de la lenteur du procédé. La fabrication « bottom-up » est la technique la plus intéressante puisqu'elle permet d'obtenir des cristaux photoniques par le biais de l'auto assemblage périodique de blocs dans l'espace. Généralement cela consiste en la sédimentation des blocs par gravitation ou

par l'évaporation du solvant. Également la technique de préparation couche par couche est très utilisée car elle permet d'obtenir une très bonne organisation des blocs. Cependant ces techniques nécessitent beaucoup de temps pour former de grandes surfaces ce qui est une importante limitation. Récemment de nouvelles techniques ont été développées pour préparer ces structures beaucoup plus rapidement. Par exemple, l'utilisation du spin-coating fait partie de ces techniques pour augmenter la vitesse de formation de cristaux photonique¹⁹⁶. Récemment d'autres techniques ont été développées s'appuyant sur la séparation de phase de copolymères à blocs lors de l'évaporation du solvant conduisant à la formation de canaux nanométriques¹⁵. Cependant toutes ces techniques nécessitent la modification des polymères pour obtenir différents types d'auto-assemblage et la plupart du temps des solvants organiques sont employés pour préparer ces cristaux photoniques.

Nous avons découvert la capacité remarquable des polyNBEs fonctionnalisés à pouvoir s'auto-assembler et à former des films iridescents. C'est pourquoi nous avons développé une technique de préparation par dépôt par spin-coating pour la préparation rapide et contrôlée de cristaux photoniques. Simplement en changeant la vitesse de rotation par spin-coating nous sommes capables d'obtenir avec la même solution de polymères des auto-assemblages différents conduisant à la variation des structures nanométriques formées. A notre connaissance, c'est le premier exemple rapporté à ce jour permettant de modifier les structures nanométriques auto-assemblées des cristaux photoniques par simple variation de la vitesse de spin-coating. De plus, ces cristaux photoniques peuvent être préparés en solution organique ou bien dans l'eau. Quelques images AFM sont présentées dans la Fig. 4.1 et 4.2. On peut constater l'influence significative de la vitesse de rotation en spin-coating sur les différentes structures auto-assemblées induites par la séparation de phase du polymère lors de l'évaporation du solvant. Nous avons ainsi obtenu une variété de nano-motifs auto-assemblés conduisant à différentes porosités du matériau et à des couleurs bien spécifiques bien que les polyNBEs utilisés soient incolores. Ces

films peuvent être post-réticulés par simple chauffage sans altérer les motifs nanométriques et rendant ces matériaux fonctionnels très stables.

Nous proposons ainsi une nouvelle technique très simple, à faible coût et sans l'utilisation de COV pour la formation rapide de cristaux photoniques résistant à hautes températures où l'on peut changer la taille et la forme des motifs nanométriques simplement en modifiant la vitesse du spin-coating. Nous prévoyons de publier ces travaux sous forme d'un article dans les quatre prochains mois à venir.

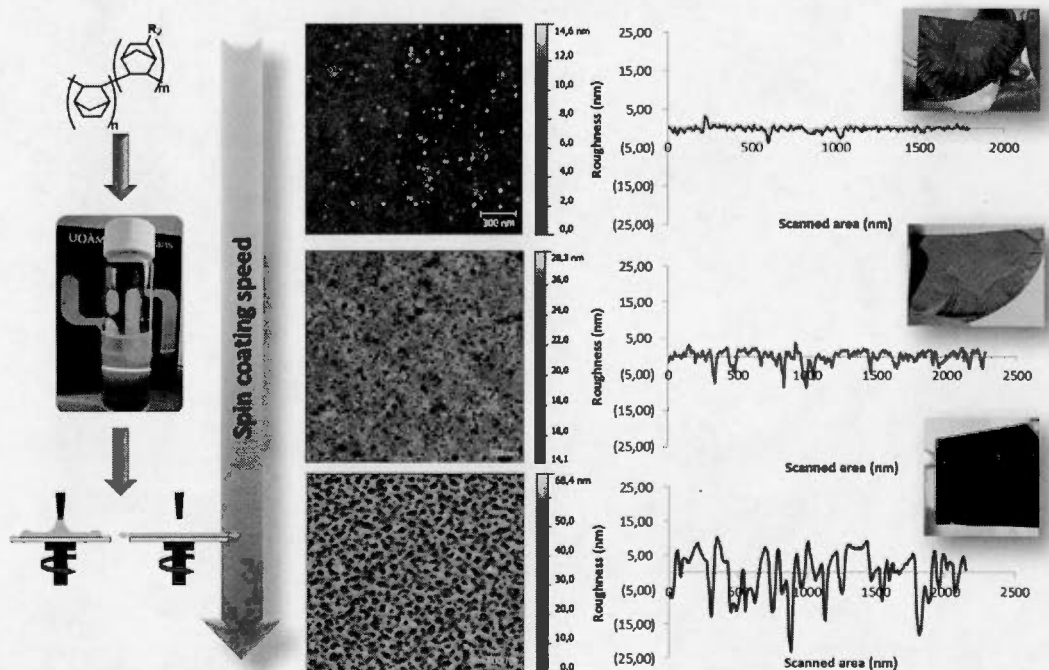


Figure 4.1 : Influence de la vitesse de rotation en spin-coating sur les nanostructures auto-assemblées lors du dépôt d'une même solution de polyNBE(CO₂Me) sur des gaufres de silice.

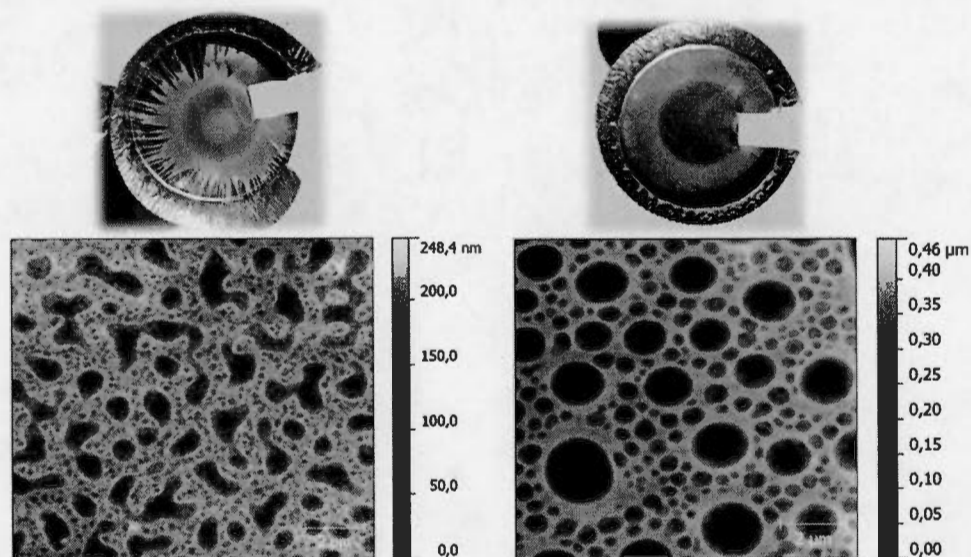


Figure 4.2 : Influence de la vitesse de rotation en spin-coating sur les nanostructures auto-assemblées lors du dépôt d'une même solution de polyNBE(CO₂Me) sur des coupelles d'aluminium.

APPENDICE A

SUPPORTING INFORMATION FOR

BYPASSING THE LACK OF REACTIVITY OF ENDO-SUBSTITUTED
NORBORNENES WITH THE CATALYTIC RECTIFICATION-INSERTION
MECHANISM

Basile Commarieu, Jerome P. Claverie

Quebec Center for Functional Materials, UQAM, Dept of Chemistry, Succ Centre
Ville CP8888, Montreal H3C3P8, Qc., Canada

Chemical Science, 2015, Advance Article, DOI: 10.1039/C4SC03575E

Experimental Section

General considerations: All manipulations that involved air- and/or moisture-sensitive compounds were performed in a nitrogen-filled glove-box. Allylpalladium chloride dimer, palladium dichloride, silver hexafluoroantimonate, norbornene, monomer precursors, NBE(CHO), deuterated solvents for NMR and phenyl silanes were all purchased from Sigma-Aldrich and were stored under nitrogen. Solvents and liquid monomers used for polymerisation were dried over molecular sieves and deoxygenated by bubbling nitrogen.

Instrumentation: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , COSY, DEPT 145, and HSQC NMR spectra were recorded on Bruker Ultrashield 300 MHz or Varian Inova 600 MHz spectrometers at ambient temperature. ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts were referenced to the solvent signal. The molecular weight distributions of the polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek instrument equipped with one PL-Gel mixed A LS 20 μm column, one PL-Gel mixed B LS 10 μm column and one polypore 5 μm column, a Wyatt DSP refractometer and a Wyatt Dawn light scattering detector. For the PNBE(CO₂Me)₂ and PNBE(CO₂Me) polymers, elution was performed in THF at 40°C, and all samples were analyzed using a dn/dc of 0.03 and 0.028 respectively. For PNBE(CO₂H), elution was performed at 40°C in DMF containing 1g/L of LiCl (dn/dc = 0.04). PNBE(CO₂H)₂ and PCA were analyzed in an aqueous GPC equipped with two Aquagel PAA-M columns from Poly Analytik, using a Wyatt DSP refractometer and a Wyatt Dawn light scattering detector. Elution was performed at 60 °C (0.5 mL/min) using an aqueous buffer (NaHCO₃ 0.05 M, NaNO₃ 0.1 M, NEt₃ 0.02 M, NaN₃ 0.05 wt%). All other polymers were analyzed using the same conditions as PNBE(CO₂Me)₂, but using dn/dc = 0.04. Crystallographic analysis was performed at the X-ray crystallography laboratory of the University of Delaware, Dept of Chemistry and Biochemistry, by Prof. G. Yapp and Mr G. Andrade. Differential scanning calorimetry measurements (DSC) of solid polymers were performed on a DSC823e (TOPEM modulation) equipped with an

FRS5 sample cell, a sample robot, a Julabo FT400 intracooler and an HRS7 sensor from Mettler Toledo. Samples were heated from 50°C to 300°C at a rate of 10 °C/minute and data were analyzed with STAR software. The data associated to the second heated ramp are shown.

NBE(CO₂ME) (73% *endo*): The synthesis of NBE(CO₂Me) was adapted from reference ¹⁹⁷. In short, 269g (3.13 mol, 1.15eq) of methyl acrylate were mixed with 2.1g of hydroquinone (0.019 mol, 0.007eq) and diluted with 100ml of diethyl ether. This solution was cooled down on an iced bath, and freshly cracked cyclopentadiene (180g, 2.73 mol, 1eq) was added dropwise over 60 minutes. When the addition was complete, the reaction was stirred under reflux for 12h. Then diethyl ether was evaporated and the product (a clear liquid) was collected by distillation under vacuum (bp = 110°C at 10mmHg). Yield: 349g (84%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 6.10 (m, 1H), 6.04 (m, 0.73H), 5.85(m, 1H), 3.61(s, 1.17H), 3.53(s, 3.16H), 3.11(s, 1.01H), 2.95(s, 0.37H), 2.91-2.78(m, 2.43H), 2.14(m, 0.37H), 1.82(m, 1.50H), 1.46(m, 0.41H), 1.36(m, 2.93H) 1.21(m, 1.08H). The *endo/exo* ratio was determined by ¹H NMR analysis: δ 3.61(s, 1.17H, NBE(CO₂ME) (*exo*)), 3.53 (s, 3.16H, NBE(CO₂ME) (*endo*))

NBE(CO₂Me) (47% *endo*): NBE(CO₂Me) (73% *endo*) (50g, 0.33 mol) was heated at 220 °C for 12 hours under a nitrogen flow. During the heat treatment the solution turned dark-orange. The solution was distilled under vacuum at high temperature to obtain a color-free liquid product containing now 47% *endo* isomer, as measured by ¹H NMR. Yield 47.5g (95%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 6.12 (m, 0.92H), 6.06 (m, 1.96H), 5.87(m, 1H), 3.62(s, 3.15H), 3.56(s, 2.77H), 3.14(s, 0.88H), 2.98(s, 1H), 2.91-2.85(m, 2.89H), 2.16(m, 1.06H), 1.85(m, 1.97H), 1.46(m, 1.10H), 1.35(m, 3.91H) 1.23(m, 1H). The *endo/exo* ratio was determined by ¹H NMR analysis: δ 3.62(s, 3.15H, NBE(CO₂ME) (*exo*)), 3.56 (s, 2.77H, NBE(CO₂ME) (*endo*))

NBE(CO₂H) (75% *endo*) The synthesis of NBE(CO₂H) was adapted from reference ¹⁹⁸. Acrylic acid (83g, 1.15 mol, 1.2eq) and hydroquinone (1.2 g, 10.9mmol, 0,01 eq)

were dissolved in 50mL of ethyl acetate. This solution was cooled in an iced bath, and freshly cracked cyclopentadiene (63g, 0.95 mol, 1eq) was added dropwise over 60 minutes. The reaction was stirred under reflux for 12h. Ethyl acetate was then evaporated and the product was distilled under vacuum (to yield a color-free liquid (bp = 150°C at 5 mmHg). Yield : 100g (76%). The liquid crystallized when left for a few days. ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 6.18(m, 1H), 6.10(m, 0.70H), 5.98(m, 0.97H), 3.21(s, 0.94H), 3.07(s, 0.30H), 2.97(m, 0.98H), 2.89(s, 1.37H), 2.23(m, 0.30H), 1.89(m, 1.33H), 1.51(m, 0.32H), 1.40(m, 2.84H), 1.27(m, 1.07). The *endo/exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 3.21(s, 0.94H, NBE(CO_2H) (*endo*)), 3.07(s, 0.30H, NBE(CO_2H) (*exo*))

NBE(CO_2H) (45% *endo*): NBE(CO_2H) (75% *endo*) (100g, 0.72mol) and hydroquinone (1.6g, 14.5mmol) were heated at 220 °C for 12 hours under a nitrogen flow. During the heat treatment the solution turned dark-orange. The solution was distilled under vacuum at high temperature to obtain a color-free liquid product containing 55% *exo* isomer and 45% *endo* isomer, as measured by ^1H NMR. Yield 50g (0.36mol, 50%) (bp = 150°C at 5 mmHg). The liquid crystallized when left for a few days. ^1H NMR (300MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): δ 6.20(m, 1H), 6.12(m, 2.42H), 5.98(m, 1.59H contain $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), 3.22(s, 1.02H), 3.08(s, 1.21H), 2.99 (m, 1.04H), 2.92(s, 2.22H), 2.25(m, 1.21H), 1.91(m, 2.35H), 1.49(m, 1.29H), 1.38(m, 4.62H), 1.29(m, 1.10H). The *endo/exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 3.22(s, 1.02H, NBE(CO_2H) (*endo*)), 3.08(s, 1.21H, NBE(CO_2H) (*exo*)).

NBE(CO_2Me)₂ (75% *endo*): The synthesis of NBE(CO_2Me)₂ (75% *endo*) was adapted from reference ⁹². Dimethyl maleate (170g, 1.18mol, 1.05eq) and water (9.1g, 0.50 mol, 0.44eq) were mixed in a round bottom flask. This solution was cooled down on an iced bath, and freshly cracked cyclopentadiene (74g, 1.12 mol, 1eq) was added dropwise over 60 minutes. The reaction was stirred under reflux for 12h. The product was distilled under vacuum to yield a color-free liquid (bp = 150°C at 5 mmHg). Yield 174g (0.83mol, 74%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 6.19(s, 1H), 6.15(s, 0.30H), 3.60(m, 1.04H), 3.54(m, 3.04H), 3.24(s, 1.04H), 3.10(s 1.02H) 3.03(s

0.31H), 2.56(s, 0.30H) 2.06(m, 0.18H), 1.41(m, 0.71H), 1.29(m, 0.55H). The *endo/exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 3.24(s, 1.04H, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (*endo*)), 3.03 (s, 0.31H, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (*exo*))

$\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (35% *endo*): $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (75% *endo*) (60g, 0.285mol) was heated at 220 °C for 12 hours under a nitrogen flow in a round-bottom flask. During the heat treatment the liquid turned dark-orange. The liquid was distilled under vacuum at high temperature to obtain a color-free liquid product containing 65% *exo* isomer and 35% *endo* isomer, as measured by ^1H NMR. Yield 50g (0.24 mol, 83%) (bp = 150°C at 5 mmHg). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 6.17(m, 1H), 6.13(m, 1.94H), 3.57(s, 6.59), 3.52(s, 3.03H), 3.21(s, 1.09H), 3.07(s, 1.07H), 3.00(s, 2.03H), 2.54(m, 2.06H), 2.01(d, 1.07), 1.40(m, 1.65H), 1.27(d, 0.58). The *endo/exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 3.21(s, 1.09H, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (*endo*)), 2.54(s, 2.06H, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (*exo*)).

$\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (*trans*): The synthesis of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (fumarate) was adapted from reference ⁹². Dimethyl fumarate (50g, 0.34mol, 1eq) and hydroquinone (1.5g, 13.6mmol) were dissolved in 150mL of ethyl acetate. This solution was cooled in an iced bath, and freshly cracked cyclopentadiene (25g, 0.38 mol, 1.11eq) was added dropwise over 60 minutes. The reaction was stirred under reflux for 12h. Ethyl acetate was then evaporated and the product was distilled under vacuum to yield a color-free liquid (bp = 150°C at 5 mmHg). During distillation, the column was monitored as an impurity (identified as dimethyl fumarate) tended to plug the column. Yield: 42g (0.2mol, 59%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 6.22(m, 1H), 6.03(m, 1H), 3.70(s, 3.10H), 3.59(s, 3.10H), 3.31(t, 1.01H), 3.21(s, 1.01H), 3.07(s, 1.01H), 2.64(m, 0.97H), 1.55(m, 1.05H), 1.42(m, 1.06H).

CA (100% *endo*): Maleic anhydride (95g, 0.97mol) was added to 115g of acetyl acetate. This solution was cooled down on an iced bath, and freshly cracked cyclopentadiene (75g, 1.14 mol) was added dropwise over 60 minutes. When the addition was complete, the reaction was stirred at room temperature for 12 hours. The white precipitate formed was filtered under vacuum, washed 4 times with hexane and

dried on an oven at 60 °C for 12 hours. Yield: 145g (0.88 mol, 90%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.26(s, 1H), 3.56(s, 1.01H), 3.46(s, 1.01H), 1.73(d, 0.55H), 1.57(d, 0.54H).

CA (35% *endo*): The synthesis of CA (35% *endo*) was adapted from reference⁹³. In a 250ml Schlenk flask equipped with a condenser, CA (100% *endo*) (50g, 0.30 mol) was heated at 180 °C during 12 hours under a nitrogen flow. The walls of the Schlenk tube were covered with white crystals which were carefully collected, and proved to be CA containing 35% *endo* isomer and 65% *exo* isomer, as measured by ^1H NMR. Yield 40g (80%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.28(s, 1.83H), 6.26(s, 0.94H), 3.54(s, 1H), 3.45(s, 1.04H), 3.40(s, 1.88), 2.96 (s, 1.94), 1.75(d, 0.55), 1.63(d, 1.04), 1.55(d, 0.52), 1.41(d, 1.00). The *endo/exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 3.54(s, 1H, CA (*endo*)), 2.96(s, 1.94H, CA (*exo*)).

CA (20% *endo*): The synthesis of CA (20% *endo*) was adapted from reference⁹³. In a 250ml Schlenk flask equipped with a condenser, CA (35% *endo*) (50g, 0.30 mol) was heated at 180 °C during 12 hours under a nitrogen flow. The walls of the Schlenk tube were covered with white crystals which were carefully collected, and proved to be CA containing 20% *endo* isomer and 80% *exo* isomer, as measured by ^1H NMR. Yield 35g (70%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.29(s, 3.92H), 6.27(s, 1.02H), 3.54(s, 1H), 3.47(s, 1.04H), 3.41(s, 4.01H), 2.96(s, 4.01H), 1.73(d, 0.55H), 1.65(d, 2.15H), 1.55(d, 0.55H), 1.42(d, 2.12H). The *endo/exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 3.54(s, 1H, CA (*endo*)), 2.96 (s, 4.01H, CA (*exo*)).

CA (0% *endo*): The synthesis of CA (0% *endo*) was adapted from reference⁹³. In a 250ml round bottom flask, CA (20% *endo*) (8.5g, 0.052mol) was solubilised with a minimum of ethyl acetate (~15g ethyl acetate) at ~70 °C. Then the solution was cooled down at a rate of 0.1°C/min (using a programmable heater) in order to obtain pure EXO crystals growing in the solution. When the solution reached room temperature, the crystals were filtered and washed with a low quantity of cold ethyl acetate. Purity greater than 98% as measured by ^1H NMR. Yield: 4.7g (0.028 mol,

55%). ^1H NMR (300MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) δ 6.19(s, 1H), 3.28(s, 1H), 2.89(s, 1H), 1.53(d, 0.52H), 1.27(d, 0.51H).

NBE(CO₂Me)₂ (100% *endo*): The synthesis of NBE(CO₂Me)₂ (100% *endo*) was adapted from reference ⁹⁴. CA (100% *endo*) (86g, 0.52 mol) and p-TsOH (2.5g, 14.5mmol) were dissolved in MeOH (150mL) in a round-bottom flask and heated at reflux for 24 hours. The methanol was evaporated, and the slurry was diluted with ethyl acetate and extracted with water, dried over MgSO₄, filtered and concentrated on a rotary evaporator. The product was distilled under vacuum to yield a color-free liquid (bp = 150°C at 5 mmHg). Yield 80g (0.38mol, 73%). ^1H NMR (300MHz, CD_3NO_2) δ 6.19(s, 1H), 3.56(s, 3.42H), 3.35(s, 1.15H), 3.12(s, 1.09H), 1.41(s, 1.20H). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.21(s, 1H), 3.57(s, 2.94H), 3.26(s, 0.99H), 3.12(s, 0.96H), 1.42(d, 0.5H), 1.31(d, 0.5H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 172.68, 134.74, 51.28, 48.51, 47.89, 46.14.

NBE(CO₂Me)₂ (0% *endo*): The synthesis of NBE(CO₂Me)₂ (0 % *endo*) was adapted from reference ⁹⁴. CA (0% *endo*) (34g, 0.21 mol) and p-TsOH (1g, 5.8 mmol) were dissolved in MeOH (100 mL) in a round bottom flask and heated at reflux for 24 hours. The methanol was evaporated, and the slurry was diluted with ethyl acetate and extracted with water, dried over MgSO₄, filtered and concentrated on a rotary evaporator. The product was distilled under vacuum to yield a color-free liquid (bp = 150°C at 5 mmHg). Care was taken to monitor the column and the condenser as the product tended to crystallize and plug the column. Yield 34g (0.16 mol, 76%). The liquid was fully crystallized a few hours after distillation. ^1H NMR (300MHz, CD_3NO_2) δ 6.25(s, 1H), 3.61(s, 3.13H), 3.03(s, 1.03H), 2.63(s, 1.04H), 2.02(s, 0.52H), 1.43(s, 0.56H). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.17(s, 1H), 3.62(s, 2.97H), 3.06(s, 0.98H), 2.59(s, 0.99H), 2.06(d, 0.52H), 1.49(d, 0.54). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 173.96, 137.94, 51.77, 47.22, 45.52, 45.39.

NBE(CO₂H)₂ (0% *endo*): In a 250ml Schlenk flask equipped with a condenser, CA (0% *endo*) (20g, 0.122 mol, 1eq) were dissolved in 100g of THF and water (10g, 0.555mol, 4.5eq) was added. Then the reaction was stirred under reflux for 6h. The

solvent was evaporated under vacuum to obtain white dry powder. Yield (20.9g 0.115 mol, 94%). ^1H NMR (300MHz, acetone d) δ 6.23(s, 1.05H), 3.02(s, 1H), 2.59(s, 1H), 2.14(d, 0.52H), 1.35(d, 0.55)

NBEimide (35% *endo*): In a 250ml Schlenk flask equipped with a condenser, CA (35% *endo*) (30g, 0.183mol, 1eq) was dissolved in 150g of THF. This solution was cooled in an iced bath, and allyl amine (15g, 0.262mol, 1.43eq) was added dropwise over 60 minutes (reaction very exothermic). A white precipitate was immediately formed. When the addition was complete, the reaction was stirred at room temperature for 2 hours. The solution was concentrated on a rotary evaporator to yield an off-white solid. The product was distilled under vacuum to yield a color-free liquid (bp=200°C at 5 mmHg). The high temperature induces the imidation reaction conducting to formation of water which was trapped in a dry-ice trap connected to the vacuum outlet. Care was taken to monitor the column and the condenser as the product tended to crystallize and plug the column. Occasionally, the column and refrigerant walls were heated to avoid plugging. Yield 31g (0.152mol, 83%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.19 (s, 1.01H), 5.99(s, 0.54H), 5.69(m, 0.51H), 5.54(m, 0.26), 5.07(m, 1.58H), 3.98(d, 1.04H), 3.82(d, 0.58H), 3.29(m, 0.57H) , 3.18 (m, 1.55H), 2.60(d, 1.00H), 1.62(m, 0.31H), 1.47(m, 0.30H), 1.39(m, 0.53H), 1.16(m, 0.53H). The *endo*/*exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 6.19(s, 1.01H, NBE(imide) (*exo*)), 5.99(s, 0.54H, NBE(imide) (*endo*)).

NBEimide (5% *endo*): In a 250ml Schlenk flask equipped with a condenser, CA (20% *endo*) (30g, 0.183 mol, 1eq) was dissolved in 150g of THF. This solution was cooled in an iced bath, and allyl amine (15g, 0.262mol, 1.43eq) was added dropwise over 60 minutes (reaction very exothermic). A white precipitate was immediately formed. When the addition was complete, the reaction was stirred at room temperature for 2 hours. The solution was vacuum-filtered in order to separate the solid from the solution. We believe that the solid is enriched in *endo* adduct whereas the liquid contains the *exo* adduct. The solution was cooled in the fridge, leading to the precipitation of *endo* rich adducts. After separation, the solution was concentrated

on a rotary evaporator to yield a white solid. Yield 16g. The product was distilled under vacuum to yield a color-free liquid (bp=200°C at 5 mmHg). The high temperature induces the imidation reaction conducting to formation of water which was trapped in an dry-ice trap connected to the vacuum outlet. Care was taken to monitor the column and the condenser as the product tended to crystallize and plug the column. To avoid the crystallization on the column walls the column was heated at 60°C. Yield 15g (0.074 mol, 40%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 6.26(s, 0.95H), 6.06(s, 0.05H), 5.73(m, 0.47H), 5.20(m, 1.01H), 4.03(d, 0.97H), 3.91(d, 0.05H), 3.35(s, 0.05H), 3.25(s, 1.00H), 2.67(s, 0.94H), 1.66(m, 0.4H), 1.49(d, 0.56H), 1.19 (d, 0.50H). The *endo/exo* ratio was determined by ^1H NMR analysis: δ 6.26(s, 0.95H, NBE(imide) (*exo*)), 6.06(s, 0.05H, NBE(imide) (*endo*)).

NBE(CH_2OH) (82% *endo*): The synthesis of NBE(CH_2OH) was adapted from reference ¹⁹⁹. In short, 40 mL of dicyclopentadiene (39 g, 0.30 mol, 2 eqs), 34 mL of allyl alcohol (29 g, 0.5 mol, 3.5 eqs) were introduced in a pressurized reactor at 210 °C for 1 hour (yield : 21 g). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.08 (dd, J = 5.7, 3.0 Hz, 1H), 6.02 (td, J = 6.2, 5.6, 3.0 Hz, 0.4 H), 5.91 (dd, J = 5.7, 2.9 Hz, 1H), 3.62 (dd, J = 10.6, 6.4 Hz, 0.4 H), 3.45 (dd, J = 10.6, 8.8 Hz, 0.4H), 3.31 (dd, J = 10.4, 6.6 Hz, 1H), 3.16 (dd, J = 10.3, 8.7 Hz, 2H), 2.88 (s, 1H), 2.81 – 2.63 (m, 2H), 2.24 (dt, J = 13.2, 9.2, 3.9 Hz, 1H), 1.76 (ddd, J = 11.4, 9.2, 3.8 Hz, 1H), 1.63 – 1.51 (m, 0H), 1.46 – 1.34 (m, 1H), 1.33 – 1.11 (m, 2H), 1.06 (dq, J = 11.6, 4.0, 3.4 Hz, 0.4H), 0.46 (ddd, J = 11.5, 4.5, 2.6 Hz, 1H).

NBE(CH_2Br) (86% *endo*): The synthesis of NBE(CO_2Me) is described on this reference ²⁰⁰. In short, 30 mL of dicyclopentadiene (29.4 g, 0.22 mol, 2 eqs), 46 mL of allyl bromide (64g, 0.55 mol, 5 eqs) and 150 mg of hydroquinone were introduced in a pressurized reactor at 130 °C for 15 hours (yield : 29 g). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6.21 (dd, J = 5.8, 3.1 Hz, 1H), 6.10 (dd, J = 4.9, 2.9 Hz, 0H), 6.00 (dd, J = 5.8, 2.9 Hz, 1H), 3.52 – 3.32 (m, 0H), 3.21 (dd, J = 9.6, 6.8 Hz, 1H), 3.05 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 3.02 – 2.95 (m, 1H), 2.88 (dq, J = 3.6, 1.8 Hz, 1H), 2.53 (dtdd, J = 13.0, 9.7,

5.7, 3.3 Hz, 1H), 1.95 (ddd, $J = 11.9, 9.1, 3.8$ Hz, 1H), 1.50 (dq, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1H), 1.31 (dt, $J = 8.3, 1.6$ Hz, 1H), 0.60 (ddd, $J = 11.8, 4.4, 2.7$ Hz, 1H).

Catalyst 2 In the drybox, a stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (30mg, 82 μmol , 164 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF_6 (69mg, 201 μmol , 1.22 eq) to deuterated nitromethane (5g, $[\mathbf{1}] = 32.8$ $\mu\text{mol/g}$). The yellow solution was filtered with a 0.22 μm syringe filter in order to remove the AgCl precipitate and the excess AgSbF_6 . In a separate vial, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% *exo*) (0.1g, 0.476 mmol, 1 eq) was mixed with deuterated nitromethane (0.9g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.48$ mmol/g). In a NMR tube, part of the stock solution of **1** (0.73g, 23.9 μmol , 1eq) was mixed with part of the monomer solution (50mg, 23.8 μmol , 1eq). The tube was sealed, stirred and immediately analyzed by NMR, to yield a pale yellow catalytic solution. ^1H NMR (300 MHz, CD_3NO_2) δ 6.09 (H11, m, 1H), 4.75 (H12a, d, $J = 14.7$ Hz, 1H), 4.69 (H12s, d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 3.93 (H2, d, $J = 7.9$, 1H), 3.70 (H9, s, 6H), 2.86 (H1+H4, s, 2H), 2.7-2.5 (H10, m, 2H), 2.32 (H5/6, s, 1H), 2.22 (H6/5, s, 1H), 2.15 (H7a, d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 2.06 (H7b, d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 1.96 (H3, dd, $J = 7.4, 5.6$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3NO_2) δ 174.76, 173.25, 111.50, 103.23, 78.93, 68.84, 63.09, 52.80, 52.66, 50.40, 49.67, 47.50, 46.68, 46.60, 37.49, 32.92.

Crystals of 2 (structure 2s) In the drybox, a stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (52.5mg, 143.5 μmol , 287 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF_6 (120.75mg, 354.4 μmol , 1.23 eq) to dichloromethane (5g, $[\mathbf{1}] = 57.4$ $\mu\text{mol/g}$). The yellow solution was filtered with a 0.22 μm syringe filter in order to remove the AgCl precipitate and the excess AgSbF_6 . In a separate vial, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% *exo*) (0.1g, 0.476 mmol, 1 eq) was mixed with deuterated tetrachloroethane (0.9g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.476$ mmol/g). In a vial, part of the stock solution of monomer (0.6g, 0.286 mmol, 1eq) was mixed with the catalyst solution. The vial was stirred to yield a pale yellow catalytic solution. Crystals were obtained by slow evaporation of the solvent from the rest of the solution.

Compound 2-H₂O This compound was prepared in the same manner as 2, but by replacing deuterated tetrachloroethane by a mixture of deuterated nitromethane:water (9.5:0.5 v:v). Crystals were obtained by slow evaporation of the solvent.

Catalyst 3 In the drybox, a stock solution of catalyst 1 was prepared by adding [PdCl(C₃H₅)₂] (30mg, 82 μmol, 164 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF₆ (69mg, 201 μmol, 1.22 eq) to deuterated nitromethane (5g, [1]= 32.8 μmol/g). The yellow solution was filtered with a 0.22 μm syringe filter in order to remove the AgCl precipitate and the excess AgSbF₆. In a separate vial, NBE(CO₂Me)₂ (100% *endo*) (0.1g, 0.476 mmol, 1 eq) was mixed with deuterated nitromethane (0.9g, [NBE(CO₂Me)₂]= 0.48 mmol/g). In a NMR tube, part of the stock solution of 1 (0.73g, 23.9 μmol, 1eq) was mixed with part of the monomer solution (50mg, 23.8 μmol, 1eq). The tube was sealed, stirred and immediately analyzed by NMR, to yield a pale yellow catalytic solution. ¹H NMR (300 MHz, CD₃NO₂) δ 6.07 (H11, tt, *J* = 14.5, 7.2 Hz, 1H), 4.82 (H12a, d, *J* = 14.7 Hz, 1H), 4.70 (H12s, d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 4.33 (H2, d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.73 (H9, s, 6H), 3.25 (H5 or H6, dd, *J* = 11.5, 4.4 Hz, 1H), 2.91 (H5 or H6, dd, *J* = 11.6, 4.1 Hz, 1H), 2.78 – 2.40 (H10, m, 2H), 2.34 (H7b + H3 + H1 + H4, m, 45H), 1.55 (H7a, d, *J* = 11.3 Hz, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CD₃NO₂) δ 174.15, 110.46, 78.78, 66.90, 52.52, 52.35, 48.10, 47.59, 46.62, 46.40, 43.99, 37.25, 35.96.

Crystals of 3 (structure 3s) In the drybox, a stock solution of catalyst 1 was prepared by adding [PdCl(C₃H₅)₂] (52.5mg, 143.5 μmol, 287 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF₆ (120.75mg, 354.4 μmol, 1.23 eq) to deuterated nitromethane (5g, [1]=57.4 μmol/g). The yellow solution was filtered with a 0.22 μm syringe filter in order to remove the AgCl precipitate and the excess AgSbF₆. In a separate vial, NBE(CO₂Me)₂ (100% *endo*) (0.1g, 0.476 mmol, 1 eq) was mixed with deuterated nitromethane (0.9g, [NBE(CO₂Me)₂]= 0.476 mmol/g). In a vial, part of the stock solution of monomer (0.6g, 0.286 mmol, 1eq) was mixed with the catalyst solution.

The vial was stirred to yield a pale yellow catalytic solution. Crystals were obtained by slow evaporation of the solvent from the rest of the solution.

Compound 3-THF In the drybox, a stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (52.5mg, 143.5 μmol , 287 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF_6 (120.75mg, 354.4 μmol , 1.23 eq) to DCM (5g, $[\mathbf{1}] = 57.4 \mu\text{mol/g}$). The yellow solution was filtered with a 0.22 μm syringe filter in order to remove the AgCl precipitate and the excess AgSbF_6 . In a separate vial, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% endo) (0.1g, 0.476 mmol, 1 eq) was mixed with THF (0.9g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.476 \text{ mmol/g}$). In a vial, part of the stock solution of monomer (0.6g, 0.286 mmol, 1eq) was mixed with the catalyst solution. The vial was stirred to yield a pale yellow catalytic solution. Crystals were obtained by slow evaporation of the solvent from the rest of the solution.

Catalyst 4 In the drybox, a stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (30mg, 82 μmol , 164 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF_6 (69mg, 201 μmol , 1.22 eq) to deuterated nitromethane (5g, $[\mathbf{1}] = 32.8 \mu\text{mol/g}$). The yellow solution was filtered with a 0.22 μm syringe filter in order to remove the AgCl precipitate and the excess AgSbF_6 . In a separate vial, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (fumarate) (0.1g, 0.476 mmol, 1 eq) was mixed with deuterated nitromethane (0.9g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.48 \text{ mmol/g}$). In a NMR tube, part of the stock solution of **1** (0.73g, 23.9 μmol , 1eq) was mixed with part of the monomer solution (50mg, 23.8 μmol , 1eq). The tube was sealed, stirred and immediately analyzed by NMR, to yield a pale yellow catalytic solution. ^1H NMR (300 MHz, CD_3NO_2): δ 6.16 – 5.97 (H11, m, 1H), 4.80 (H12aN, d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 1H), 4.74 (H12aX, d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 4.69 (H12sN, d, $J = 2.2 \text{ Hz}$, 1H), 4.66 (H12sX, d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H), 3.80 (H2 N&X + H9 N&X, m, 7H), 3.20 (H1N, dd, $J = 5.4, 4.3 \text{ Hz}$, 1H), 3.10 – 2.98 (H4X, dd, $J = 4.9, 4.3 \text{ Hz}$, 1H), 2.80 (H1X + H4N, dd, $J = 7.0, 6.7 \text{ Hz}$, 2H), 2.76 – 2.48 (H10 N&X, m, 4H), 2.43 (H5 or H6 N&X dd, $J = 10.8, 6.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.37 (H5 or H6 N&X d, $J = 5.9 \text{ Hz}$, 2H), 2.21 (H7b, N&X, dd, $J = 13.6, 4.0 \text{ Hz}$, 1H), 2.10 – 1.89 (H3 N&X, m, 2H), 1.63 (H7a N&X, d, $J = 10.8 \text{ Hz}$, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3NO_2) δ 175.47, 175.31, 174.94, 111.67, 111.22, 79.08,

68.44, 64.99, 63.10, 53.60, 53.51, 53.25, 50.31, 49.75, 49.04, 48.73, 48.04, 47.95, 47.79, 46.68, 46.00, 43.47, 37.73, 37.45, 35.03, 34.78.

Crystals of 4 (structure 4Ns) In the drybox, a stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (52.5mg, 143.5 μmol , 287 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF_6 (120.75mg, 354.4 μmol , 1.23 eq) to CD_3NO_2 (5g, $[\mathbf{1}] = 57.4 \mu\text{mol/g}$). The yellow solution was filtered with a 0.22 μm syringe filter in order to remove the AgCl precipitate and the excess AgSbF_6 . In a separate vial, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% endo) (0.1g, 0.476 mmol, 1 eq) was mixed with deuterated nitromethane (0.9g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.476 \text{ mmol/g}$). In a vial, part of the stock solution of monomer (0.6g, 0.286 mmol, 1eq) was mixed with the catalyst solution. The vial was stirred to yield a pale yellow catalytic solution. Crystals were obtained by slow evaporation of the solvent from the rest of the solution.

Preparation of 5 In the drybox, a stock solution of monomer was prepared by mixing $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% endo) (0.05g, 0.238 mmol) in deuterated nitromethane (0.95g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.238 \text{ mmol/g}$). In a NMR tube containing the catalyst **2** solution (23.9 μmol , 1eq), 0.1 g of the $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ stock solution (0.1g, 23.8 μmol , 1eq) was added. The tube was sealed, stirred and immediately analyzed by NMR. ^1H NMR (300 MHz, CD_3NO_2) δ 7.03 (H13+14, s, 2H), 6.09 (H11, m, 1H), 4.72 (H12a, d, $J = 14.4 \text{ Hz}$, 1H), 4.60 (H12s, d, $J = 8.5 \text{ Hz}$, 1H), 3.89 (H2, d, $J = 7.9$, 1H), 3.81 (H21, s, 6H) 3.75 (H15+16, s, 2H), 3.69 (H9, s, 6H), 3.43 (H18+19, s, 2H), 2.85 (H1+H4, s, 2H), 2.7-2.5 (H10, m, 2H), 2.31 (H5+6, s, 2H), 2.2-2.1 (H7, m, 2H), 2.1-2.0 (H3, m, 1H), 1.71 (H17, s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3NO_2) δ 177.52, 174.67, 173.13, 135.72, 111.94, 78.22, 68.44, 53.83, 52.67, 52.57, 51.64, 50.47, 49.63, 48.47, 47.79, 46.83, 46.68, 37.60, 32.97.

Preparation of 6 In the drybox, a stock solution of monomer was prepared by mixing $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% endo) (0.05g, 0.238 mmol) in deuterated nitromethane (0.95g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.238 \text{ mmol/g}$). In the a NMR tube containing the catalyst **3** solution (23.9 μmol , 1eq), 0.1 g of the $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ stock solution (0.1g, 23.8 μmol , 1eq) was added. The tube was sealed, stirred and immediately analyzed by

NMR. ^1H NMR (300 MHz, CD_3NO_2) δ 7.22 (H13+14, s, 2H), 6.09 (H11, m, 1H), 4.77 (H12a, d, J = 14.4 Hz, 1H), 4.55 (H12s, d, J = 8.5 Hz, 1H), 4.34 (H2, d, J = 6.56 Hz, 1H), 3.80 (H21, s, 6H), 3.72 (H9, s, 6H), 3.68 (H15+16, s, 2H), 3.44 (H18+19, s, 2H), 3.29 (H5+H6, dd, J = 11.5, 4.4 Hz, 1H), 2.94 (H5 or H6, dd, J = 11.5, 4.4 Hz, 1H), 2.7-2.6 (H10, m, 2H), 2.40-2.37 (H1+H3+ H4+H7b, m, 4H), 1.72 (H17, dd, J = 9.7, 7.7 Hz, 2H), 1.55 (H7b, d, J = 12.0, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3NO_2) δ 177.11, 173.84, 135.46, 130.79, 111.71, 77.19, 65.22, 53.47, 52.76, 52.18, 51.93, 51.61, 49.28, 48.18, 47.90, 47.44, 46.43, 46.31, 44.09, 37.22, 35.71.

Polymerization kinetics of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (Monomer/catalyst=10). A stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (30mg, 82 μmol , 164 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF_6 (69mg, 201 μmol , 1.22 eq) to deuterated nitromethane (5g, $[\mathbf{1}]$ =32.8 $\mu\text{mol/g}$). Then the solution was filtered with a 0.22 μm filter to remove the AgCl precipitate. A transparent yellow catalytic solution was obtained. In a separate vial, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (0.5g, 2.38mmol) was diluted with deuterated nitromethane (0.5g, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2]$ = 2.38 mmol/g). In a NMR tube, part of the stock solution of **1** (0.73g, 23.9 μmol , 1eq) was mixed with part of the monomer solution (0.1g, 238 μmol , 10eq). The tube was sealed, stirred and immediately analyzed by NMR. Monomer conversion was measured at regular intervals by ^1H NMR.

Polymerization kinetics of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (Monomer/catalyst=100). In a 50ml flask, $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (100mg, 273 μmol , 546 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF_6 (230mg, 669 μmol 1.22 eq) were solubilized in nitromethane (11.4 g, 47.81 $\mu\text{mol/g}$). The temperature was set at 50°C then when the solid yellow catalyst was fully solubilized, $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (11.42g, 54.4 mmol, 100eq) was added under vigorous stirring. Monomer conversion was measured at regular intervals by withdrawing 1g aliquots (23.9 μmol of catalyst **1**, 0.0437eq) which were added to a vial containing 10.3mg of phenylsilane (95 μmol , 0.174eq, phenylsilane:catalyst= 4:1 mol:mol) in order to kill the catalyst. The reaction of the Pd naked catalyst with phenyl silane leads to a violent reaction and results in the formation of palladium black. The polymer was

precipitated in diethyl ether (10ml) and washed 5 times with diethyl ether. It was then filtered and dried under vacuum at 80°C overnight.

Polymerization kinetics of NBE(CO₂Me) (Monomer/catalyst=200). In a 50ml flask, [PdCl(C₃H₅)]₂ (138mg, 377 μmol, 754 μmol of Pd, 1 eq) and AgSbF₆ (317mg, 924 μmol 1.22 eq) were solubilized in nitromethane (22.9, 33.01 μmol/g). The temperature was set at 50°C then when the solid yellow catalyst was fully solubilized, NBE(CO₂Me) (22.84g, 150.2 mmol, 200eq) was added under vigorous stirring. Monomer conversion was measured at regular intervals by withdrawing 1g aliquots (16.50 μmol of catalyst **1**, 0.0219eq) which were added to a vial containing 5.15 mg of phenylsilane phenylsilane (47.5μmol, 0.087eq, phenylsilane:catalyst= 4:1 mol:mol) in order to kill the catalyst. The reaction of the Pd naked catalyst with phenyl silane leads to a violent reaction and results in the formation of palladium black. The polymer was precipitated in diethyl ether (10ml) and washed 5 times with diethyl ether. It was then filtered and dried under vacuum at 80°C overnight.

Polymerization kinetics of NBE in the presence of PNBE(CO₂Me)₂. A stock solution of palladium complex was prepared by adding [PdCl(C₃H₅)]₂ (2.0 mg, 5.5 μmol, 11 μmol of Pd) to DCM (1g) and chlorobenzene (9g). The Pd concentration in this solution was 1.1 μmol/g. A stock solution of co-catalyst was prepared by adding AgSbF₆ (4.6mg, 13.4 μmol) to chlorobenzene (10.0g, [AgSbF₆] = 1.34 μmol/g). A stock solution of monomer was prepared by adding NBE (20.0mg, 0.212 mmol) into deuterated tetrachloroethane (1.1g, [NBE]=0.193 mmol/g). A stock solution of PNBE(CO₂Me)₂ was prepared by adding 10mg of polymer (10mg, 47.6 μmol) in deuterated tetrachloroethane (1g, [PNBE(CO₂Me)₂]=47.6 μmol/g). In an NMR tube were consecutively added the Pd complex solution (0.1g, 0.11 μmol, 1eq) the polymer solution(0.23g, 10.948 μmol, 100eq) and the monomer solution (1.1g, 0.212 mmol, 2000eq) and then the tube was stirred. Immediately prior analysis, the co-catalytic solution (0.1g, 0,134 μmol, 1.22 eq) was added to trigger the polymerization. Monomer conversion was measured at regular intervals by ¹H NMR. When the polymerization was performed in the absence of added PNBE(CO₂Me)₂

(control experiment), 0.1g of solvent was added instead, so that all experiments were performed with an initial concentration of $[NBE]=0.138$ mmol/g and $[NBE]/[1]=2000$.

Preparation of Polymers (Typical polymerisation):

With solvent: A stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[PdCl(C_3H_5)]_2$ (100mg, 273 μ mol, 546 μ mol of Pd, 1 eq) and $AgSbF_6$ (230mg, 669 μ mol, 1.22 eq) to nitromethane (10g, $[1]=54.6$ μ mol/g). Then the solution was filtered using a 0.22 μ m filter to remove the AgCl precipitate. A transparent yellow catalytic solution was obtained. A vial was loaded with part of the stock solution of **1** (0.875g, 47.78 μ mol, 1eq) nitromethane (0.125g) and $NBE(CO_2Me)_2$ (1g, 4.761mmol, 100eq). The solution was heated at 70°C under vigorous stirring for 24h. The polymer was precipitated by adding diethyl ether (10ml) and was washed 5 times with diethyl ether. It was then filtered and dried under vacuum at 80°C overnight.

Without solvent: A stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[PdCl(C_3H_5)]_2$ (100mg, 273 μ mol, 546 μ mol of Pd, 1 eq) and $AgSbF_6$ (230mg, 669 μ mol, 1.22 eq) to nitromethane (3ml, $[1]=182$ μ mol/ml). Then the solution was filtered using a 0.22 μ m filter to remove the AgCl precipitate. A transparent yellow catalytic solution was obtained. A vial was loaded with $NBE(CO_2H)$ (2g, 14.49mmol, 10 000eq). Using a microsyringe, 10 μ L the stock solution of **1** (7.8 μ L, 1.42 μ mol, 1eq) was added and the vial was heated at 70°C under vigorous for 24h. The polymer was precipitated by adding diethyl ether (10ml) and was washed 5 times with diethyl ether. It was then filtered and dried under vacuum at 80°C overnight.

Preparation of PCA:

The polymer of CA, PCA could not be prepared without solvent as the monomer is a solid. A stock solution of catalyst **1** was prepared by adding $[PdCl(C_3H_5)]_2$ (100mg, 273 μ mol, 546 μ mol of Pd, 1 eq) and $AgSbF_6$ (230mg, 669 μ mol, 1.22 eq) to nitromethane (10g, $[1]=54.6$ μ mol/g). Then the solution was filtered using a 0.22 μ m filter to remove the AgCl precipitate. A transparent yellow catalytic solution was obtained. A vial was loaded with CA (1g, 6.09mmol, 200 eq) and nitromethane (5.74g,) and heated at 70°C to solubilize CA. Then the vial was loaded with part of

the stock solution of **1** (0.56g, 30.78 μmol , 1eq, $[\text{CA}]=0.87\text{mmol/g}$). The solution was heated at 70°C under vigorous stirring for 24h. The precipitated polymer in nitromethane was separated by centrifugation and was washed 5 times with diethyl ether. It was then filtered and dried under vacuum at 80°C overnight. The polymer PNBE(CO₂H)₂ was prepared following the same protocol.

DFT calculations:

Calculations were performed using a DFT approach, using the B3LYP functional, and the 6-311g(d,p) basis set. Both *endo* and *exo* NBE(CO₂Me)₂ structures were minimized using the Gaussian software²⁰¹ which includes the three-parameter gradient-corrected exchange functional of Becke²⁰² and the correlation functional of Lee, Yang, and Parr, which includes both local and nonlocal terms.²⁰³

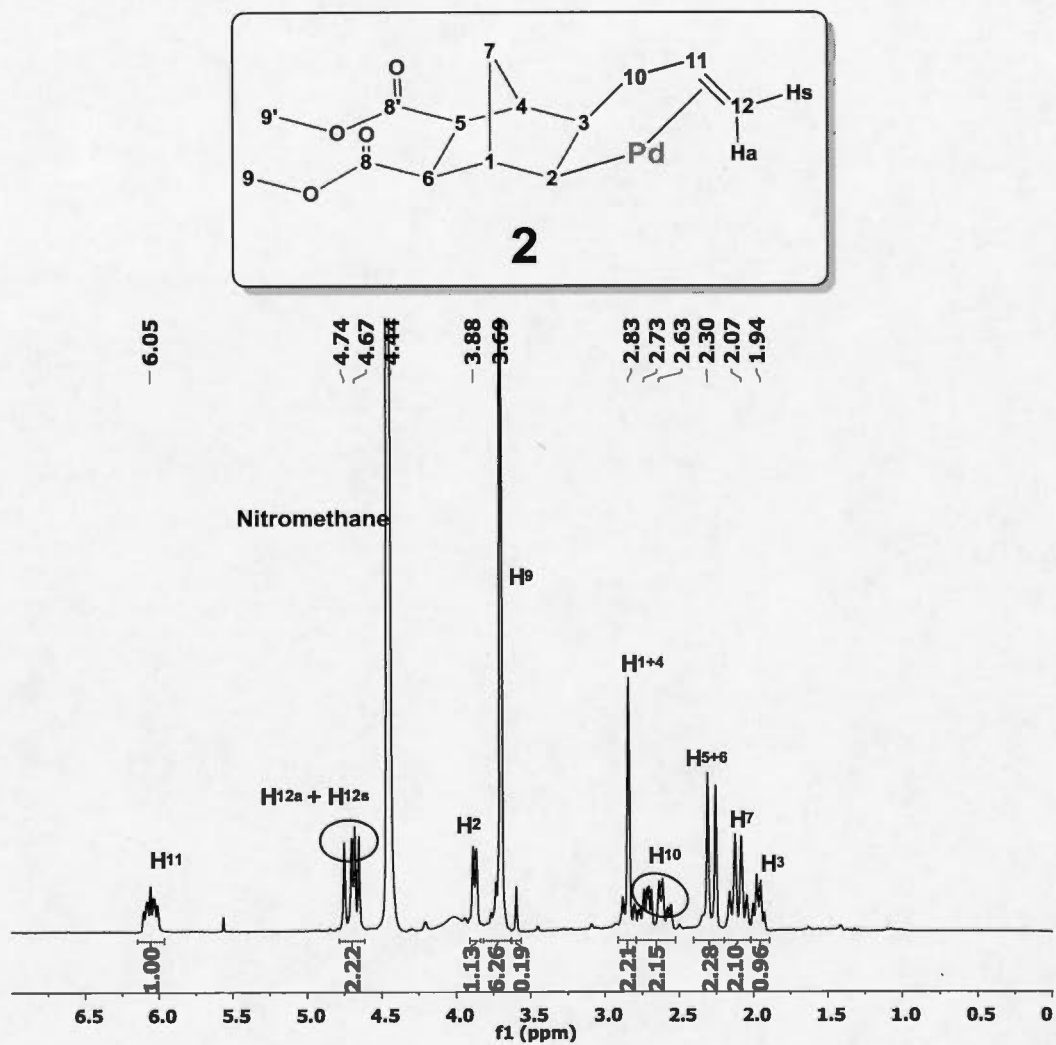


Figure A.1 ¹H NMR of **2** in CD₃NO₂

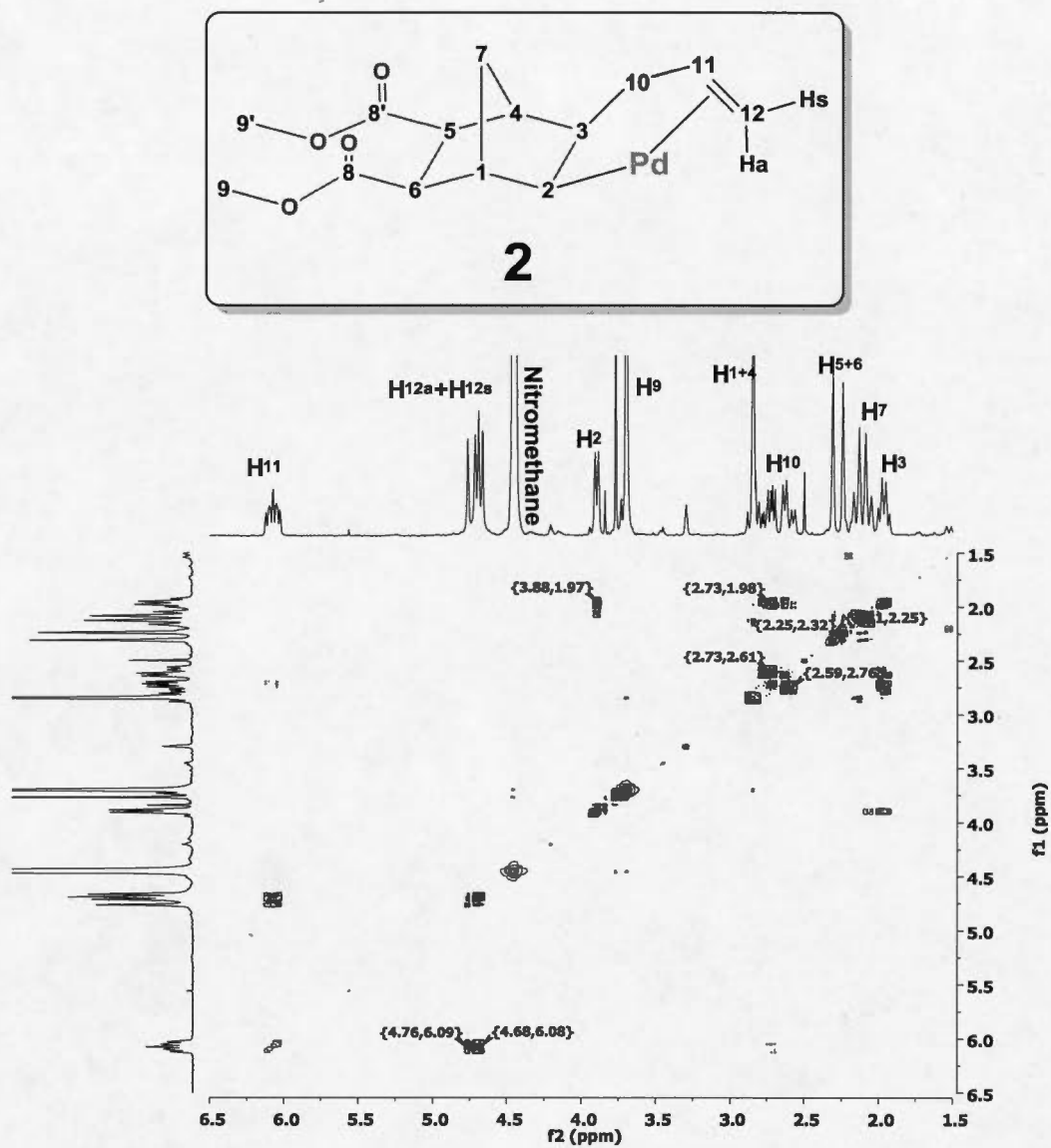


Figure A.2 COSY of **2** in CD₃NO₂

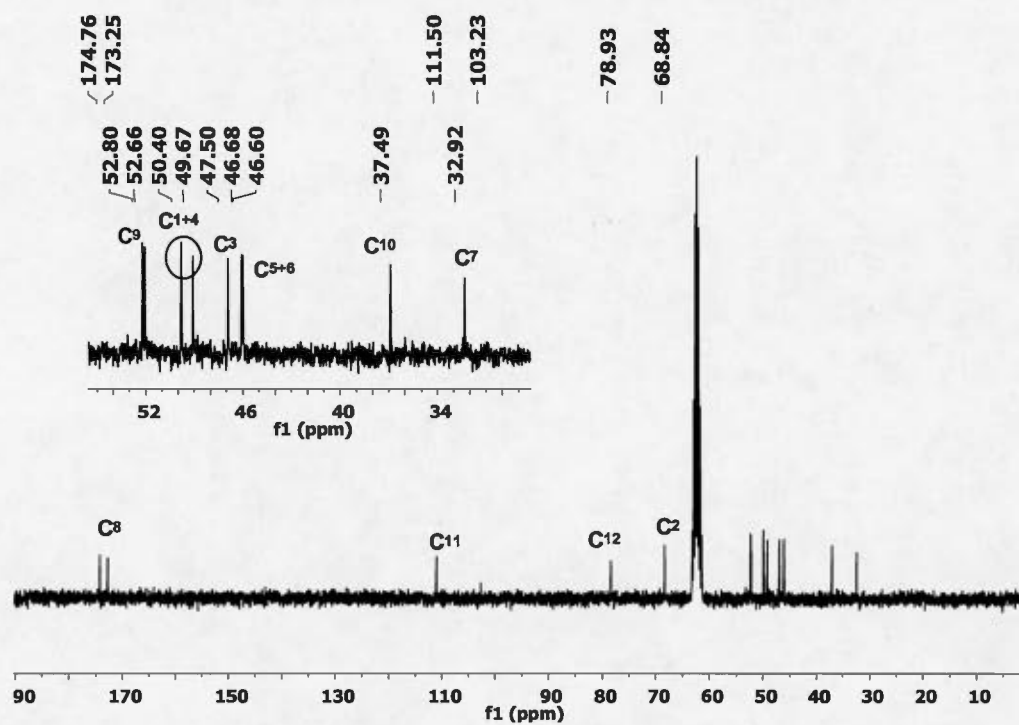
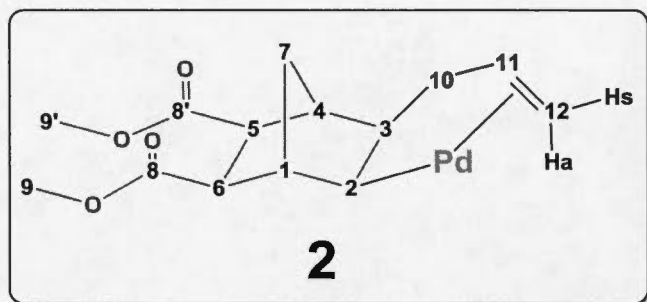


Figure A.3 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR of **2** in CD_3NO_2

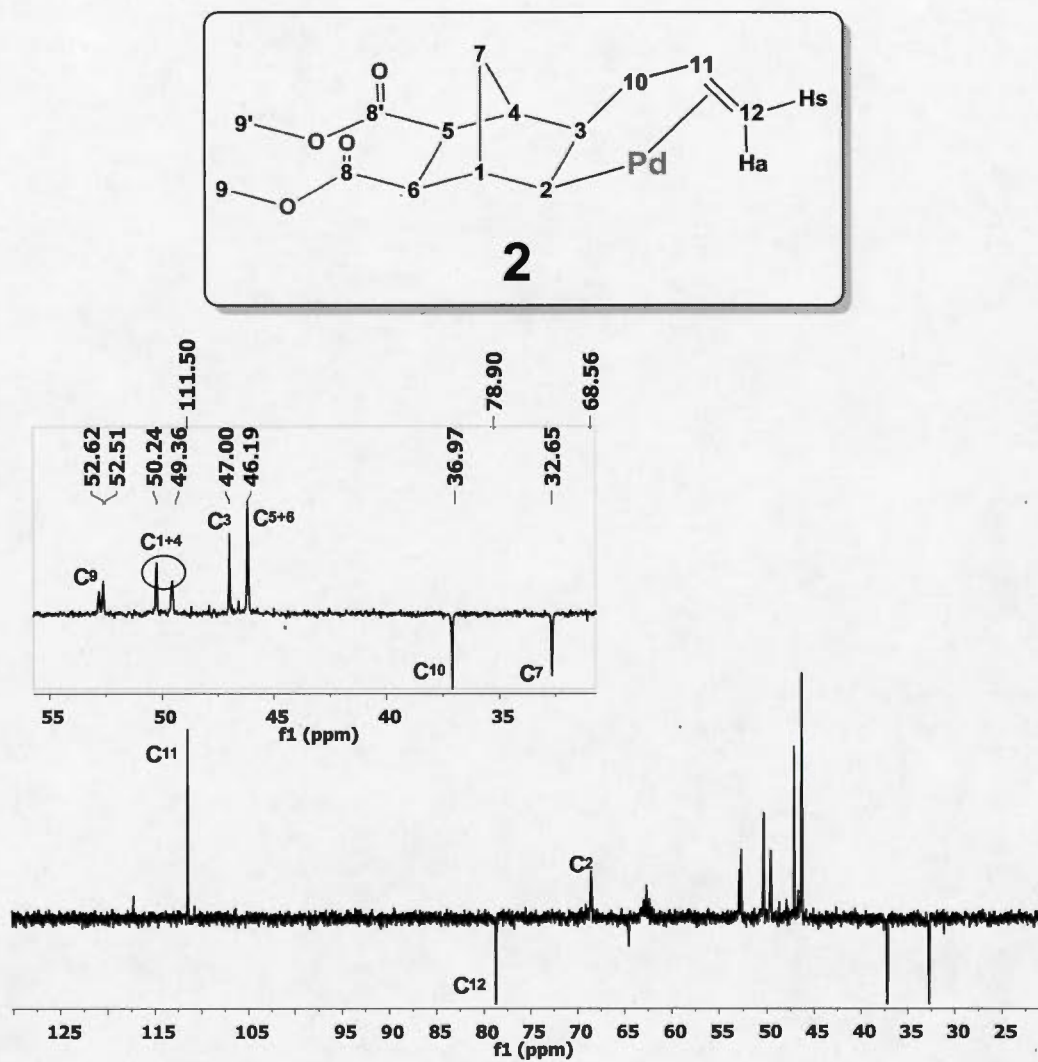


Figure A.4 DEPT-135 of **2** in CD_3NO_2

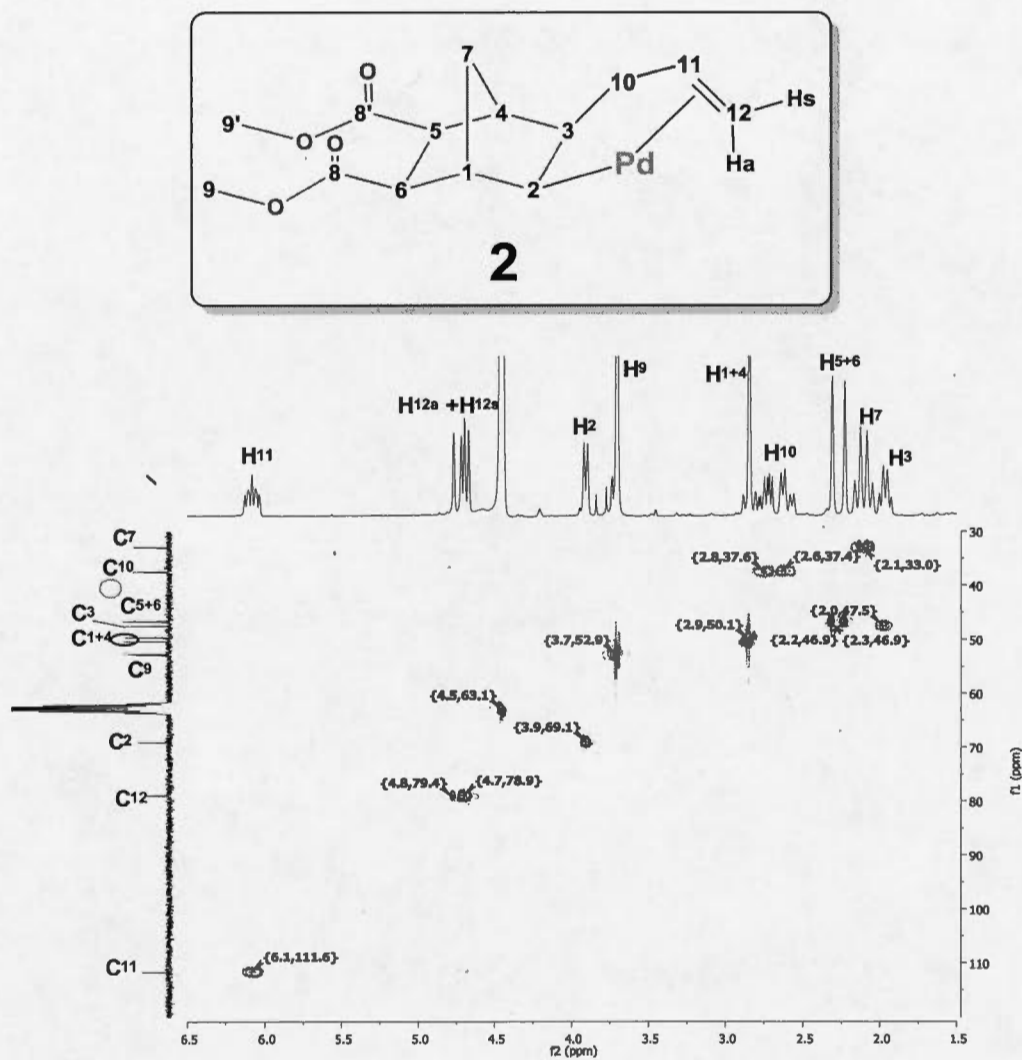


Figure A.5 HSQC of **2** in CD₃NO₂

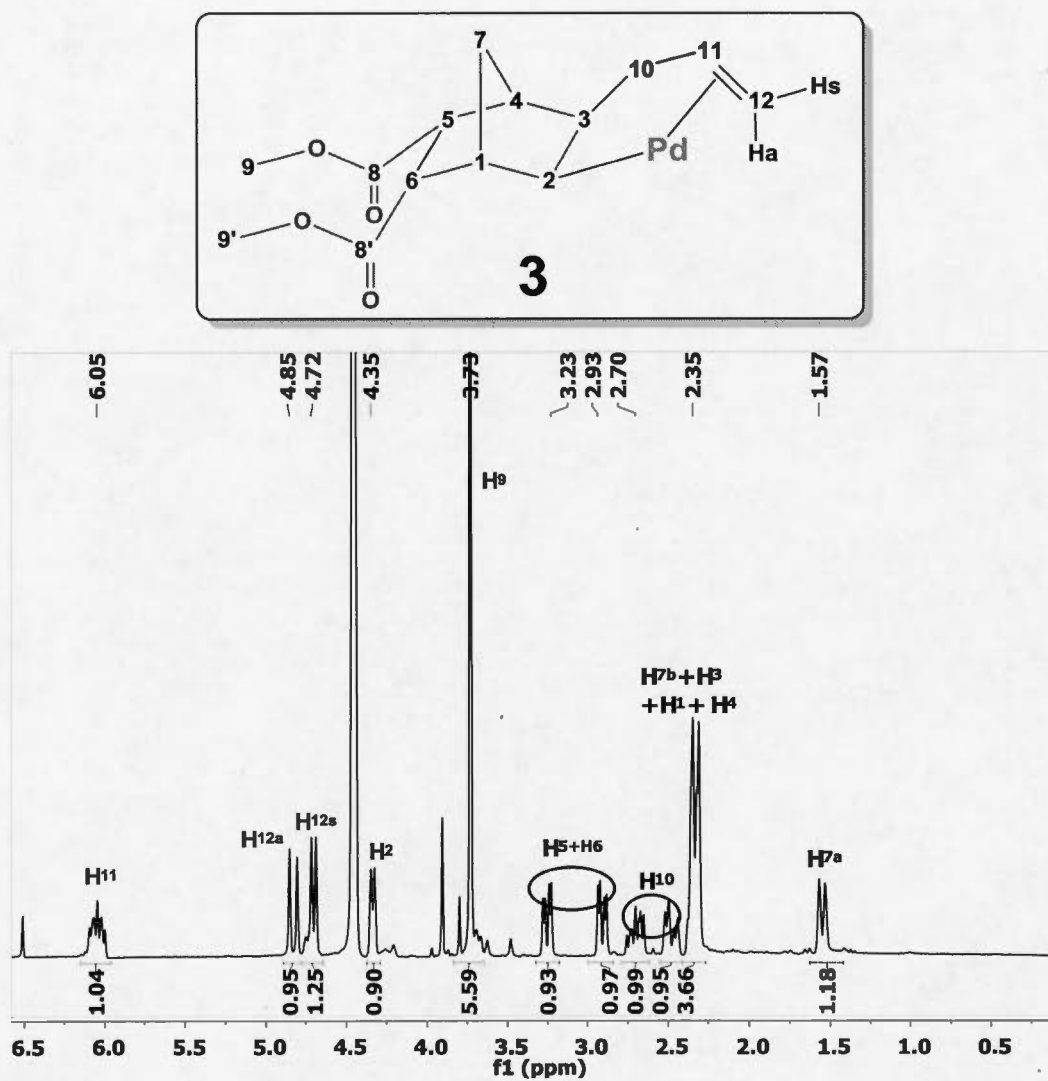


Figure A.6 ^1H NMR of **3** in CD_3NO_2

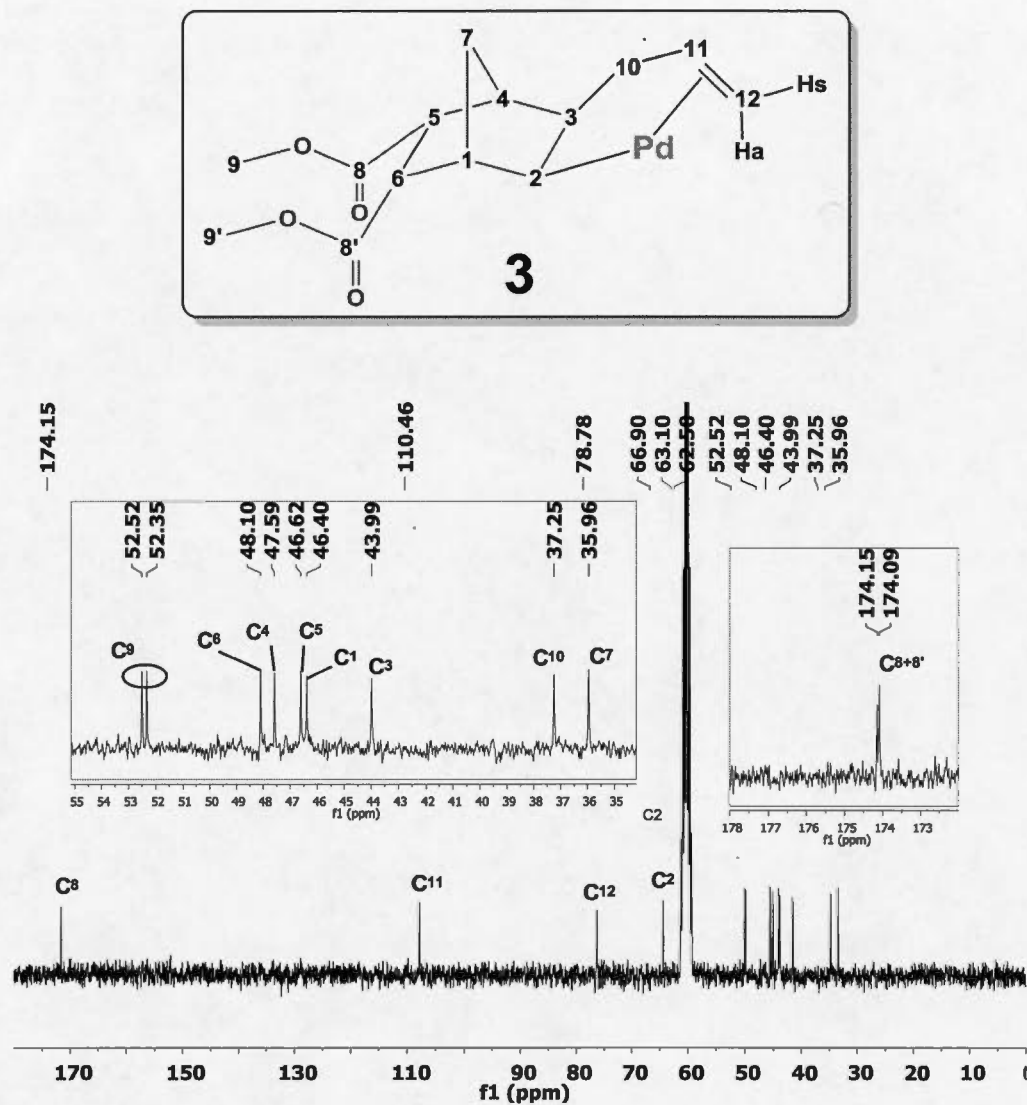


Figure A.7 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR of **3** in CD_3NO_2

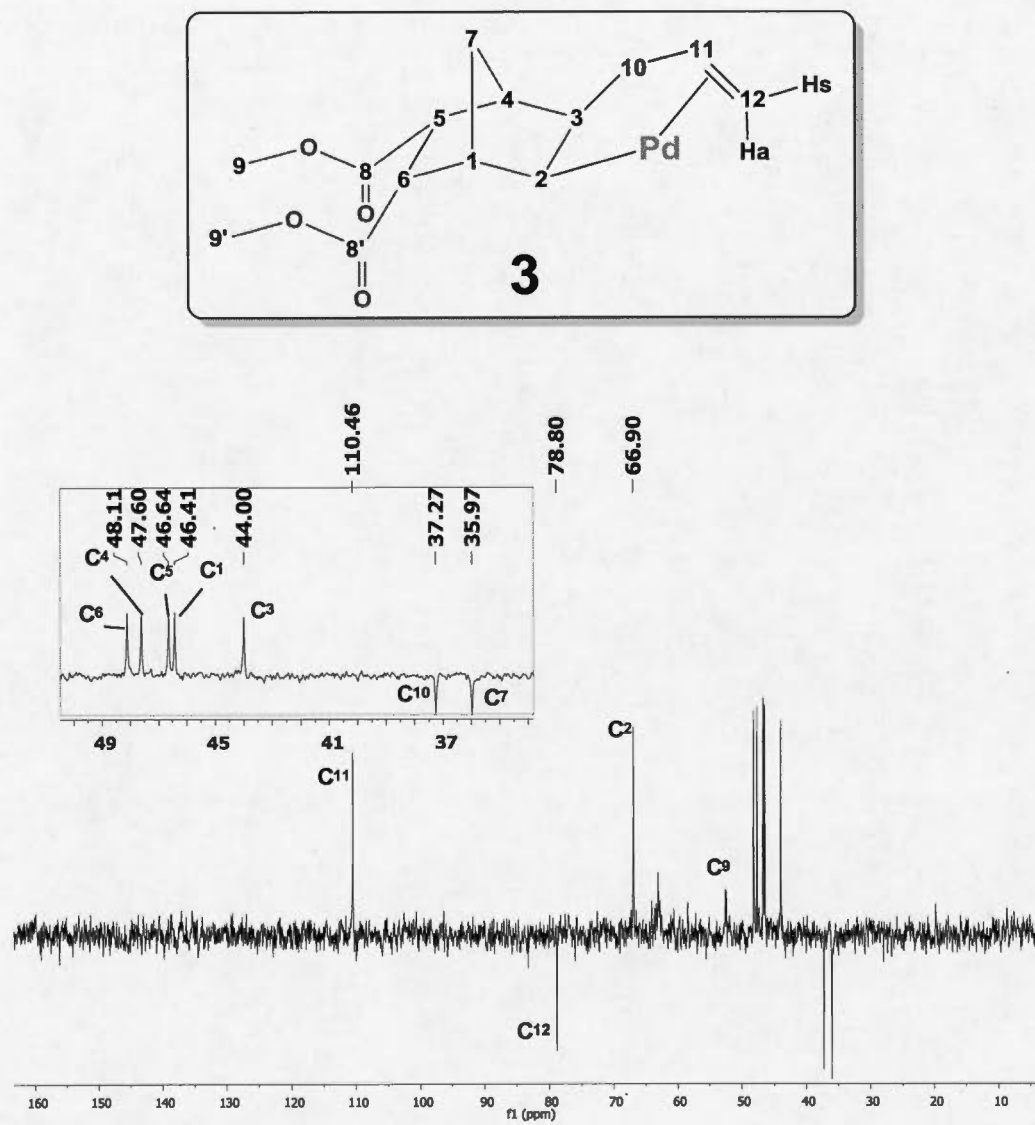


Figure A.8 DEPT135 of **3** in CD₃NO₂

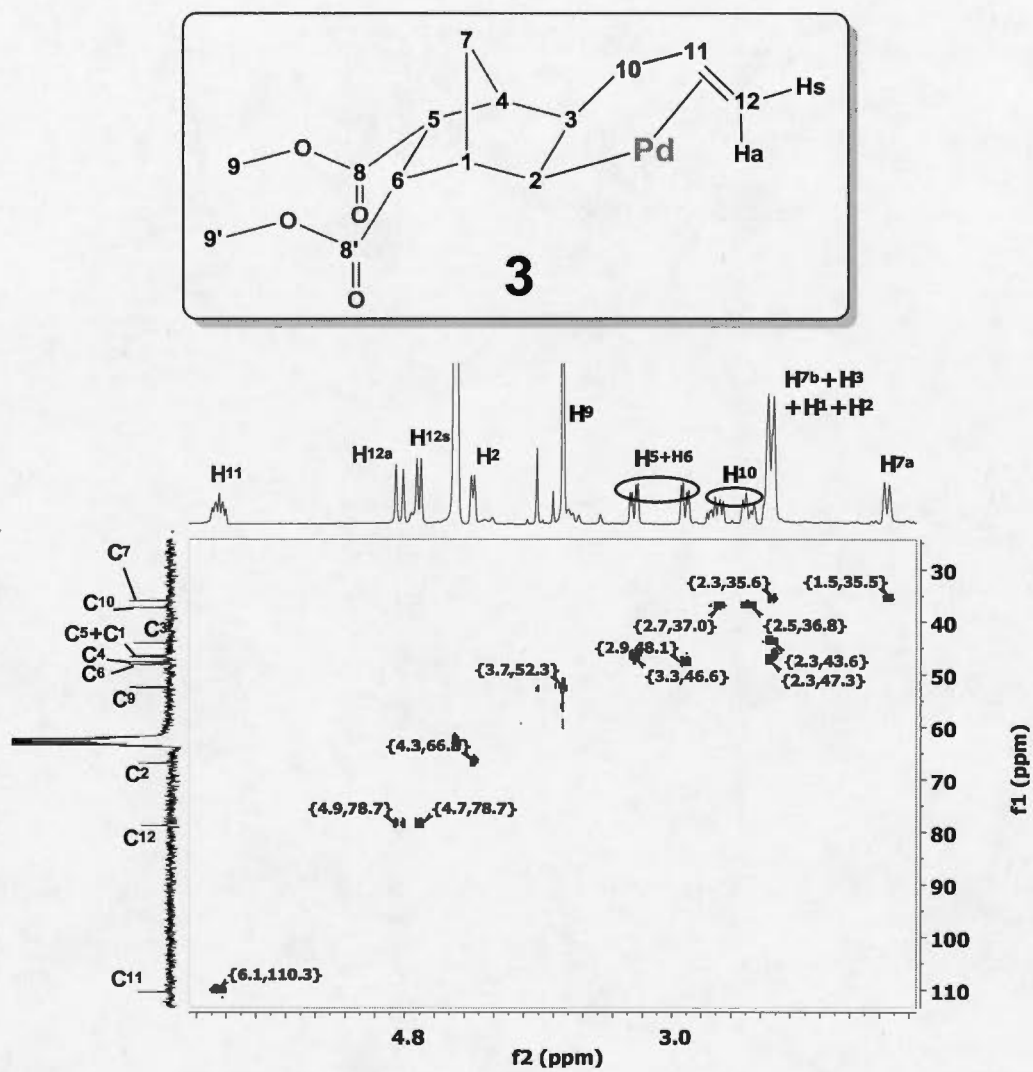


Figure A.9 HSQC of **3** in CD_3NO_2

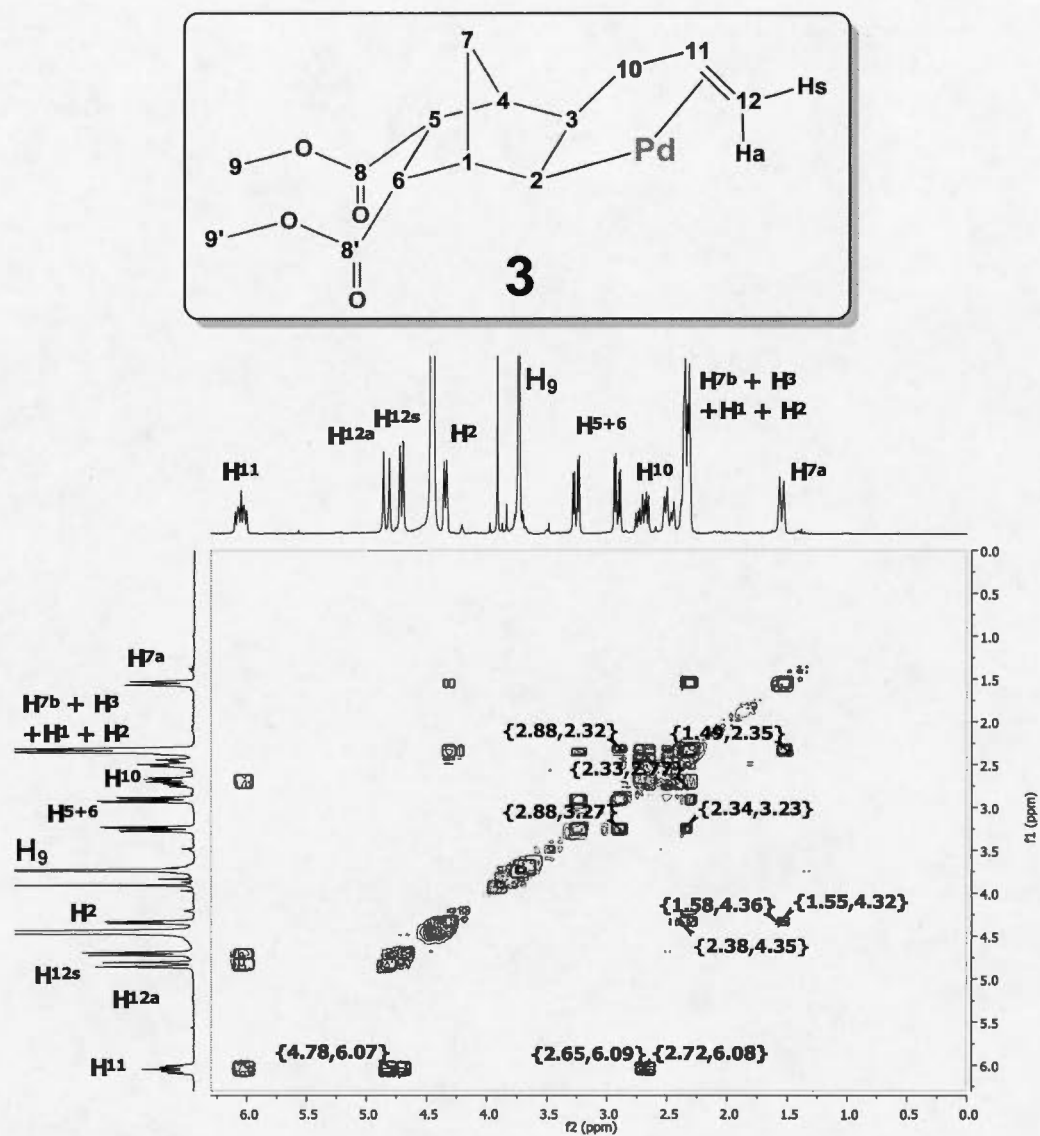


Figure A.10 COSY of **3** in CD₃NO₂

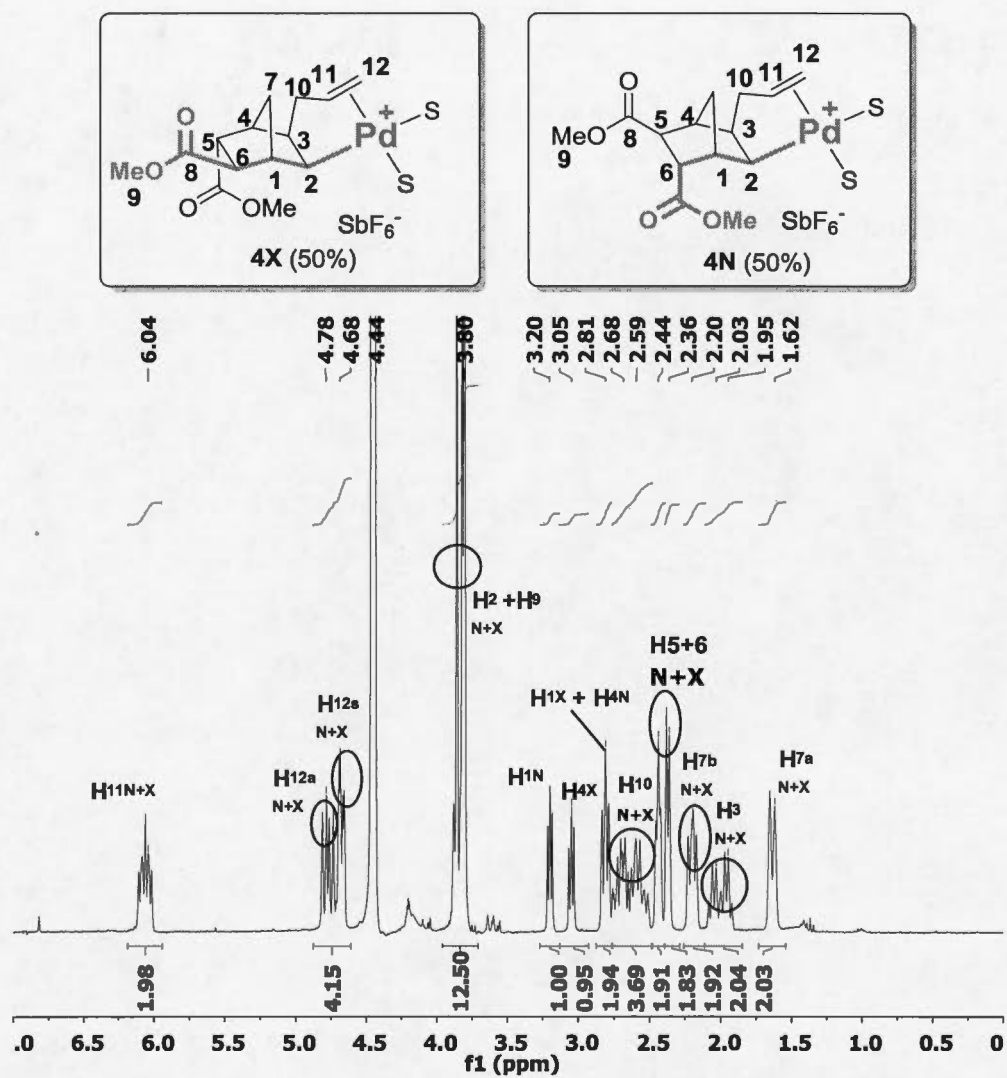


Figure A.11 ¹H of **4** in CD₃NO₂

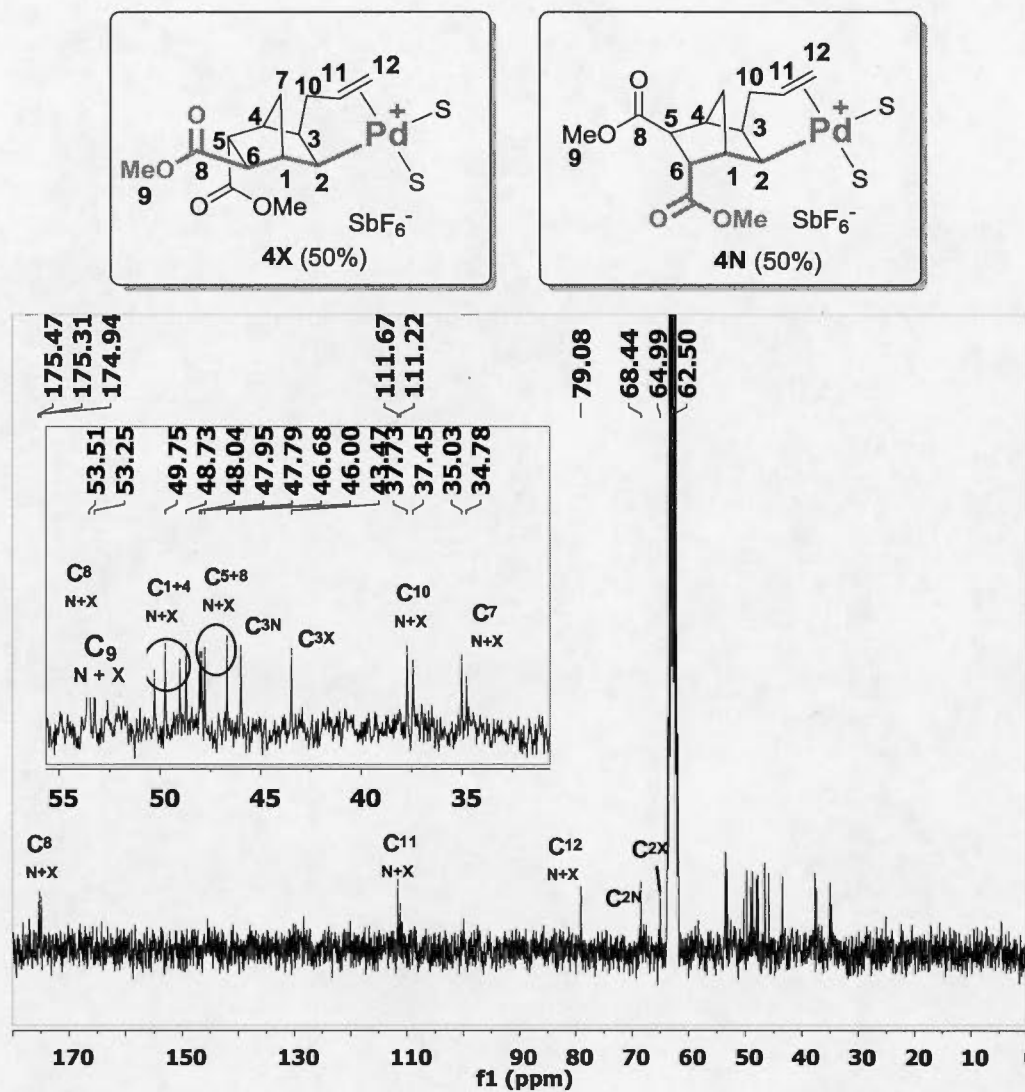


Figure A.12 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ of 4 in CD_3NO_2

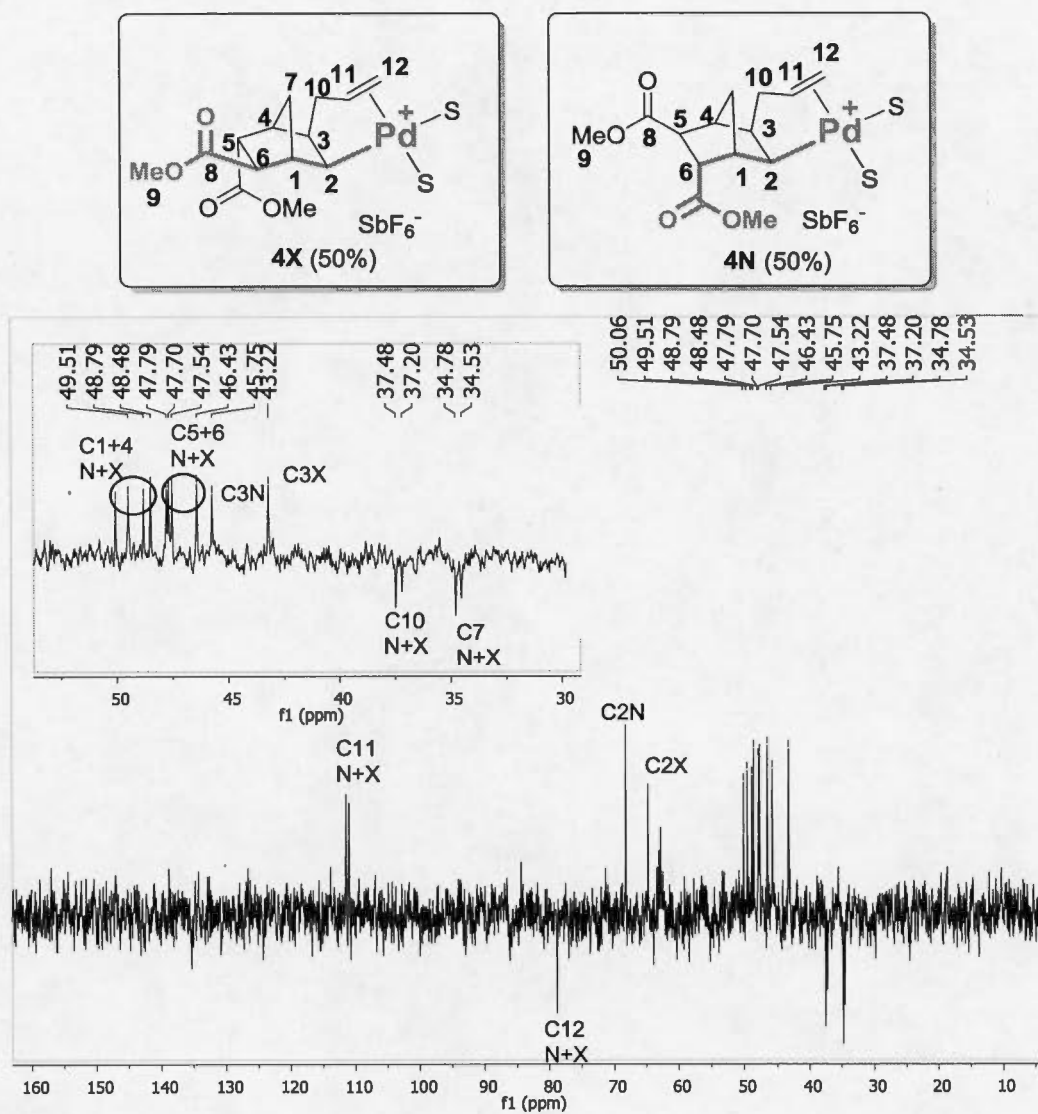


Figure A.13 DEPT135 of **4** in CD_3NO_2

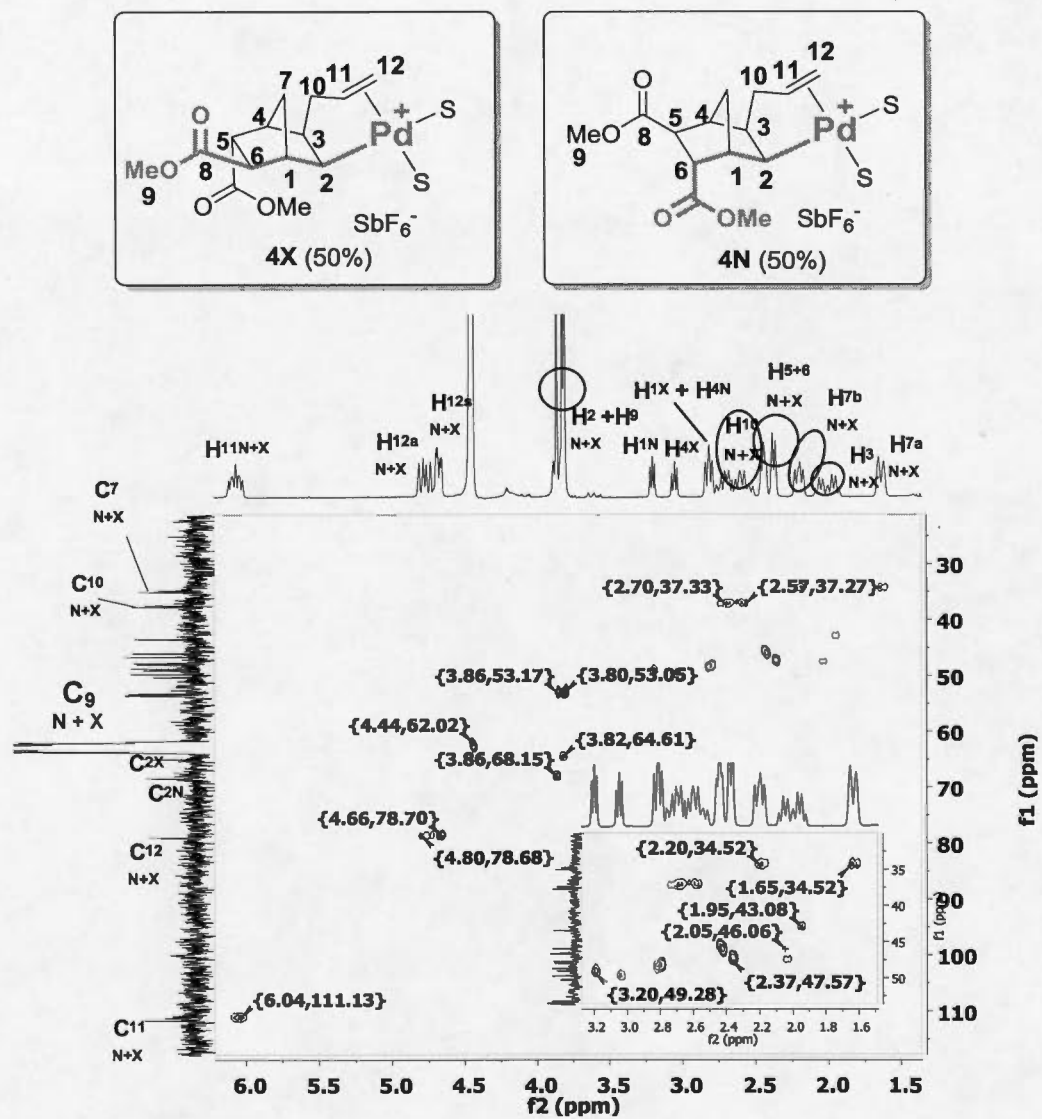


Figure A.14 HSQC of **4** in CD_3NO_2

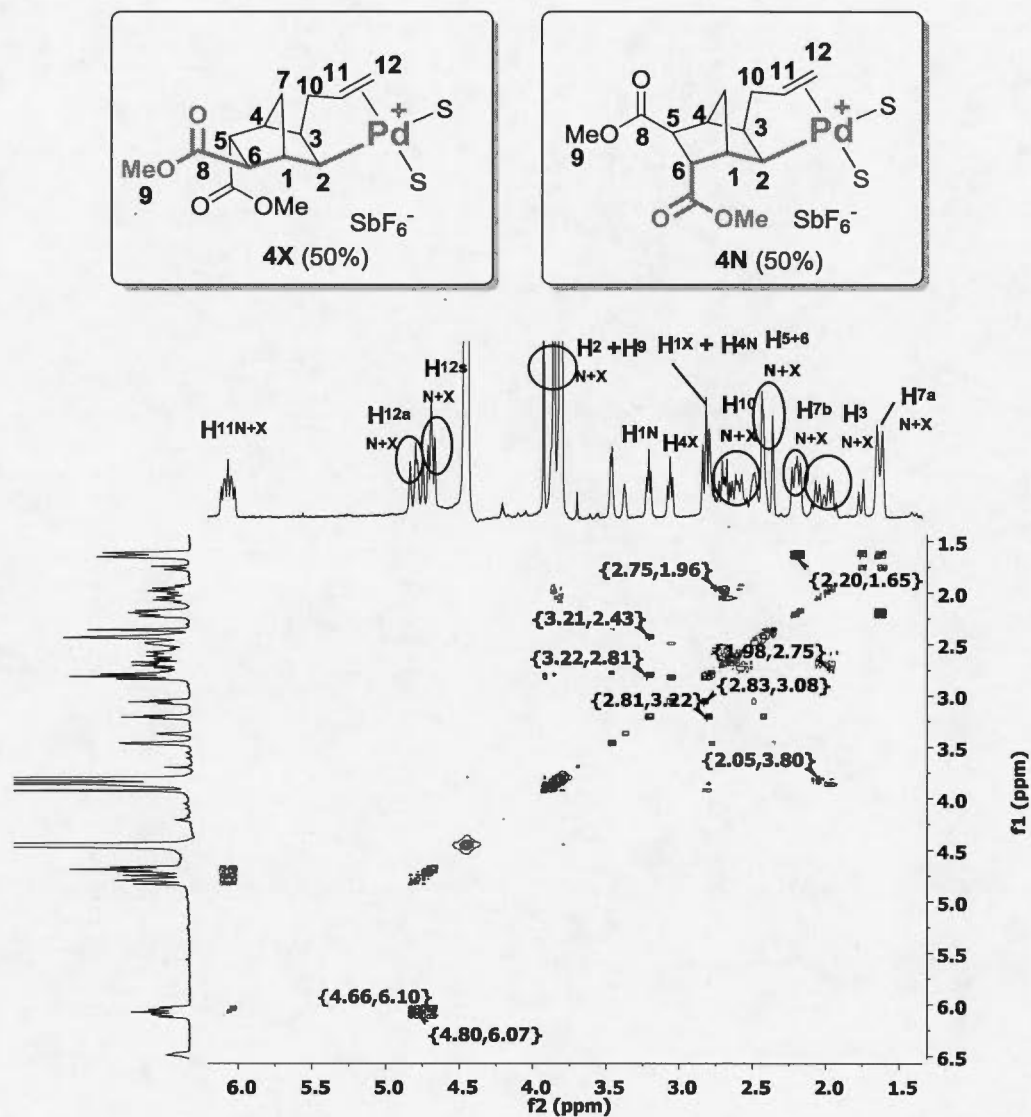


Figure A.15 COSY of 4 in CD₃NO₂

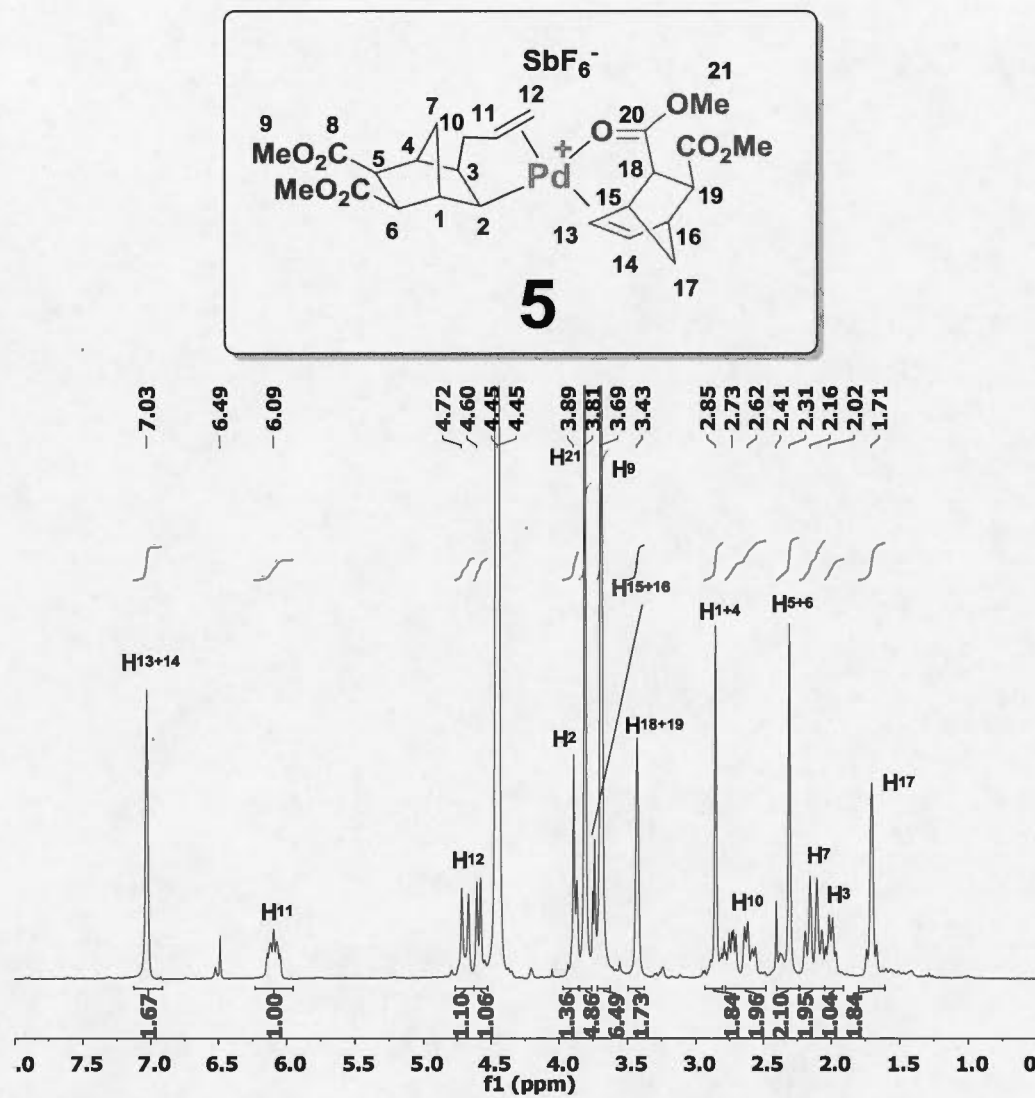


Figure A.16 ^1H NMR of **5** in CD_3NO_2

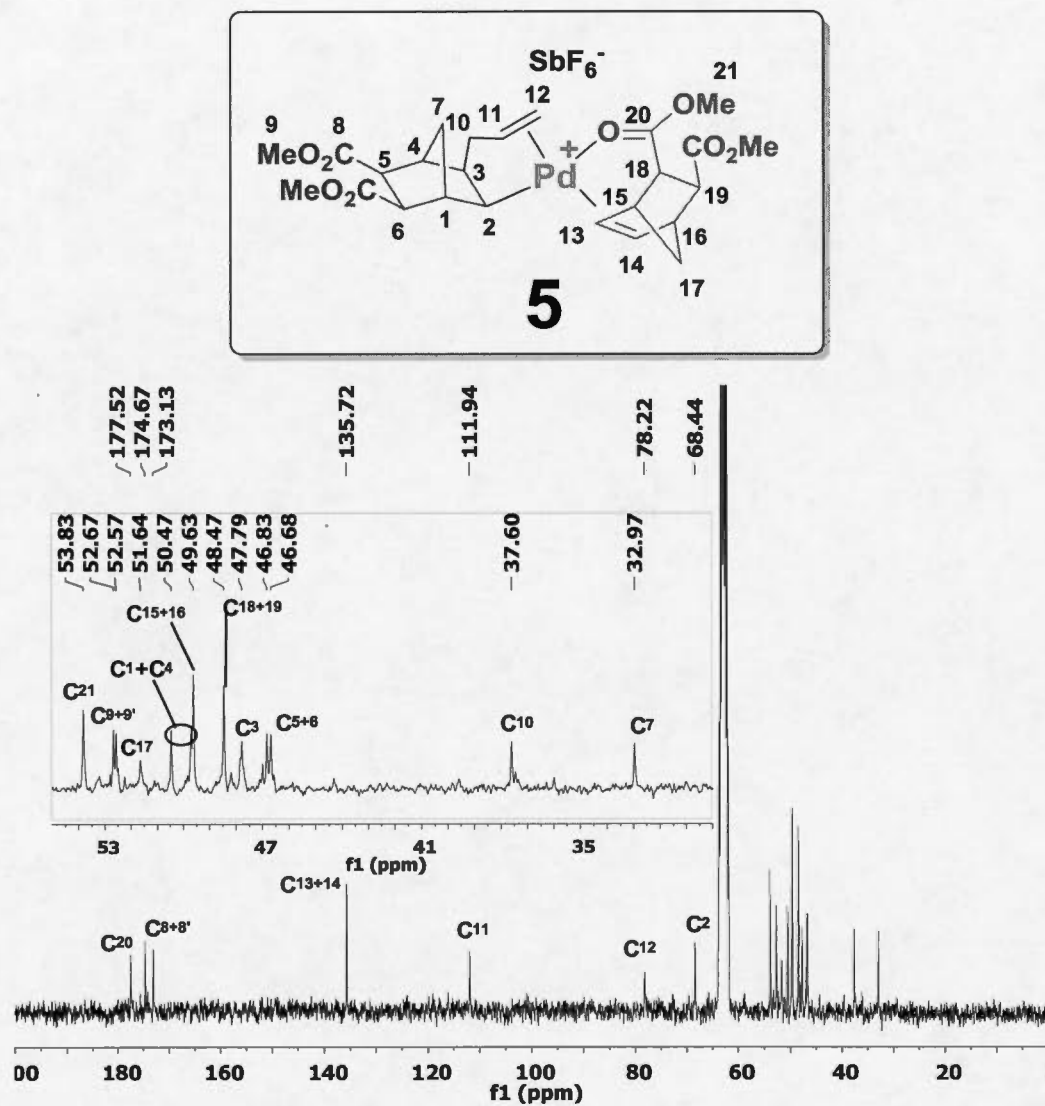


Figure A.17 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ of **5** in CD_3NO_2

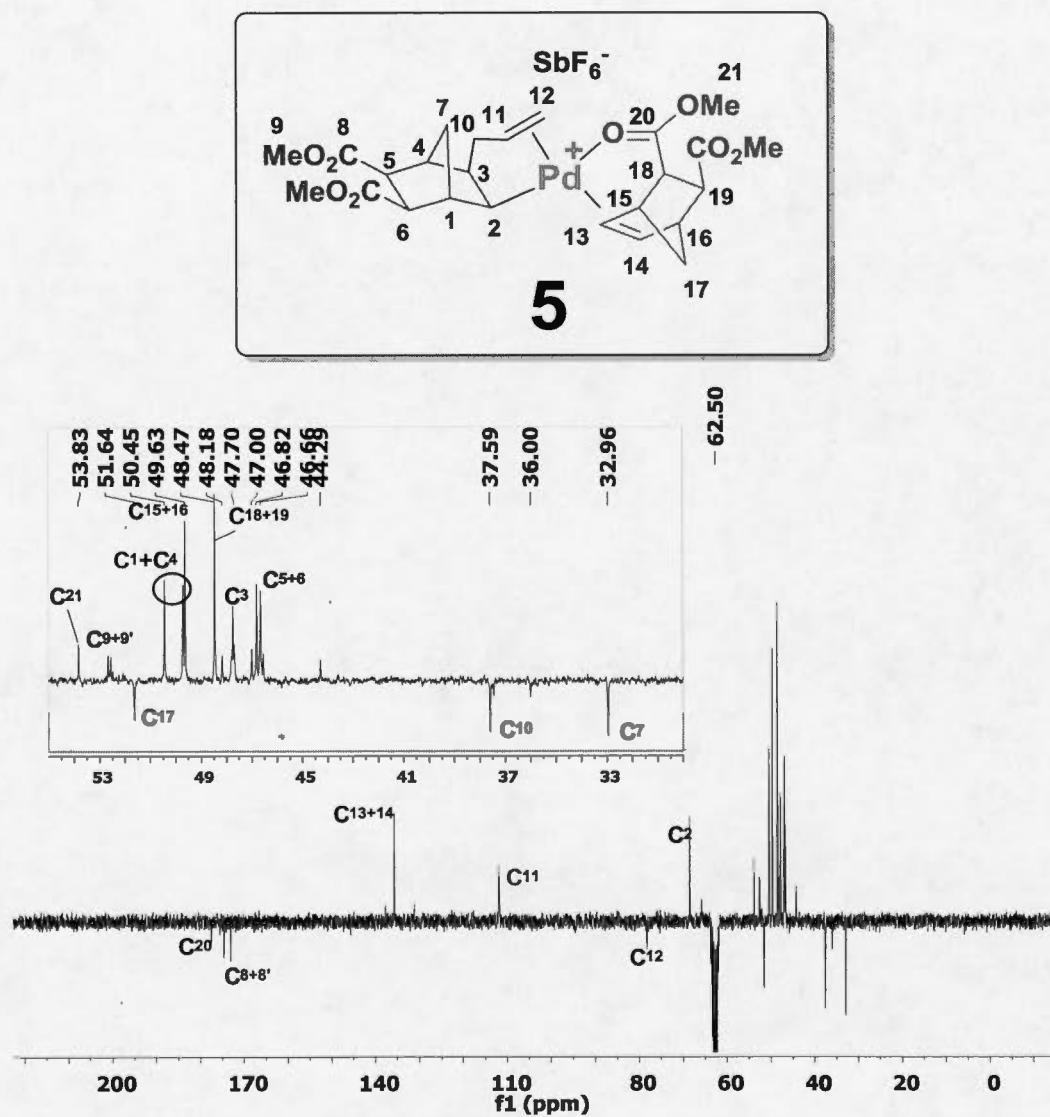


Figure A.18 DEPT 135 of **5** in CD_3NO_2

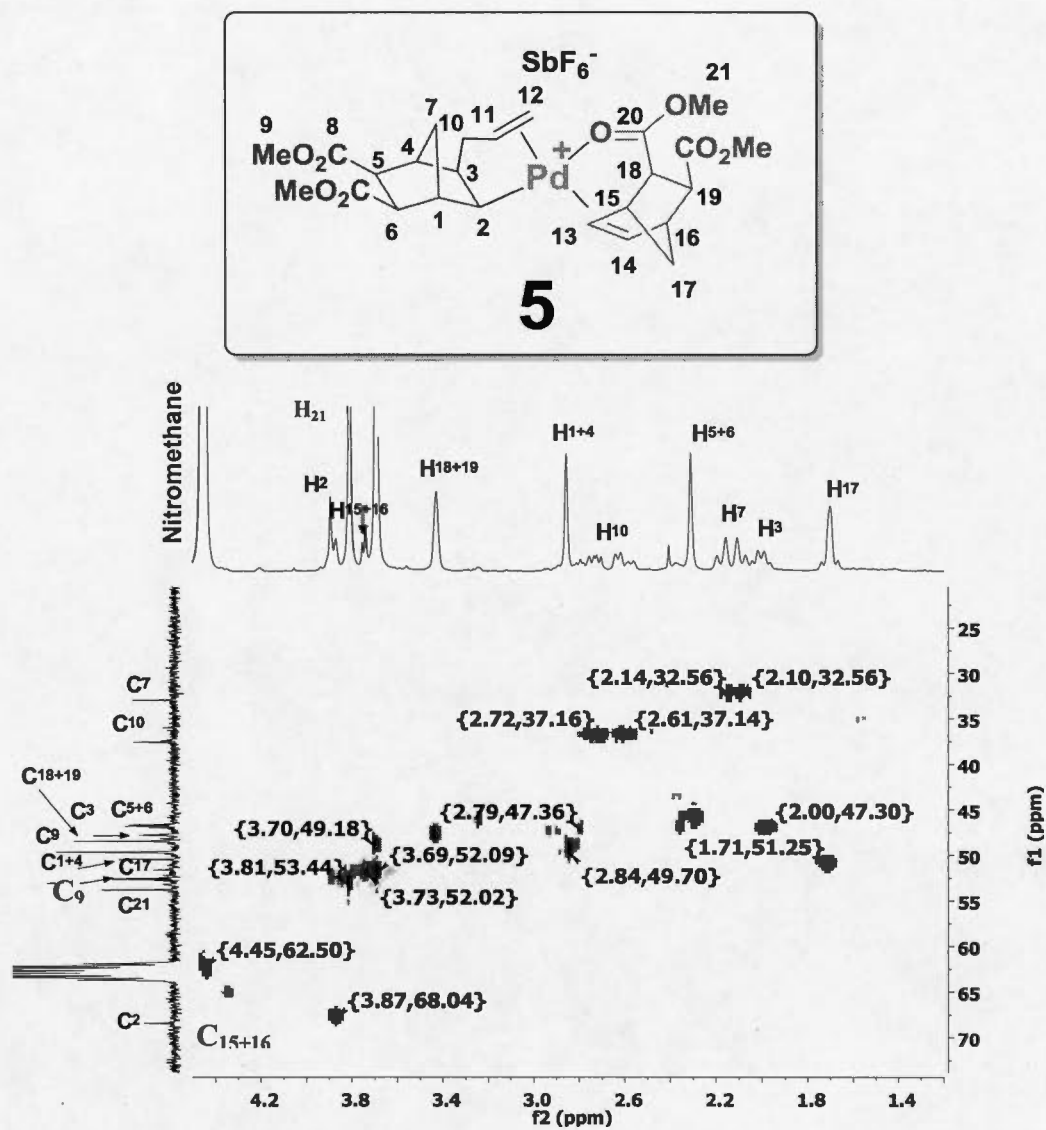


Figure A.19 HMBC of **5** in CD_3NO_2

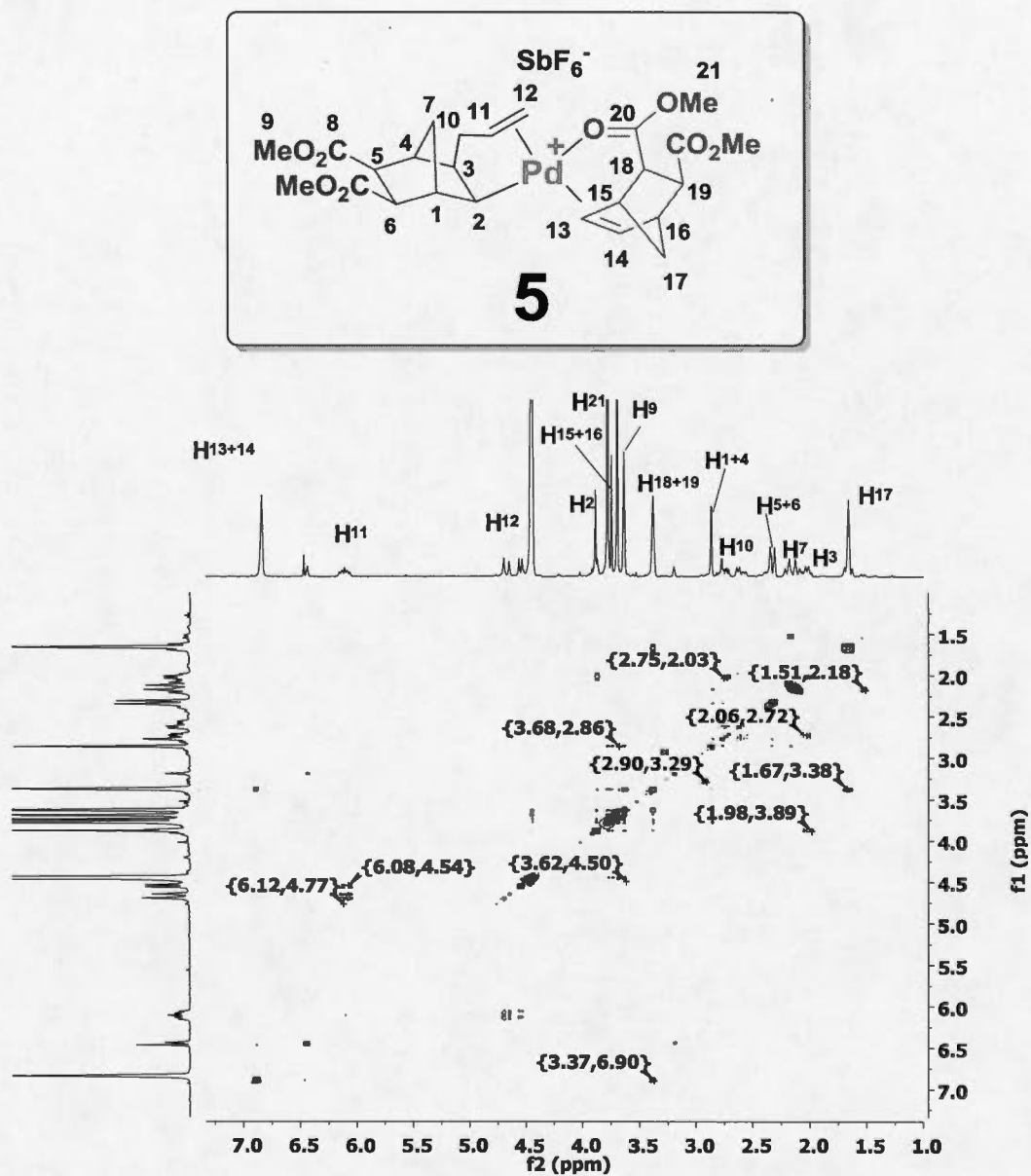


Figure A.20 COSY of **5** in CD_3NO_2

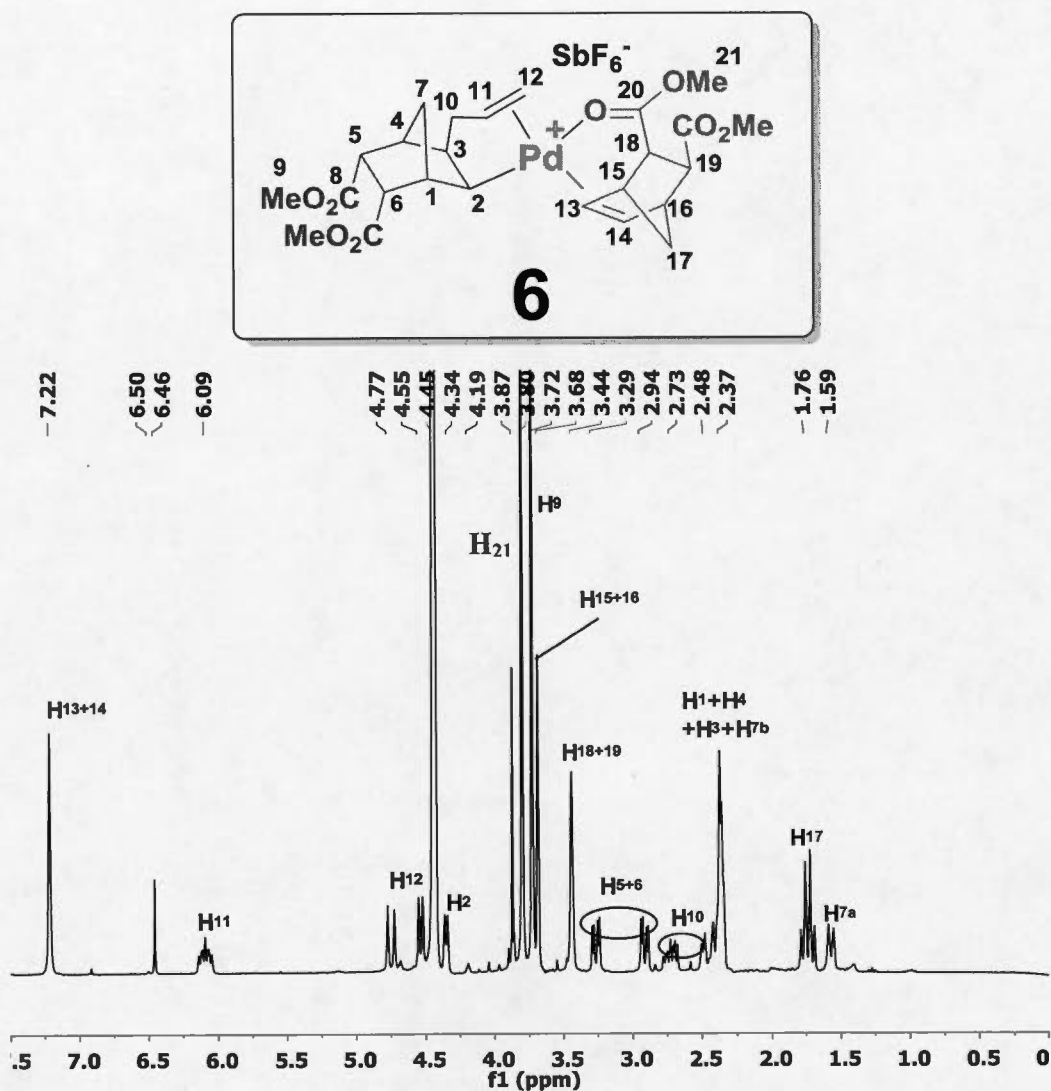


Figure A.21 ^1H of **6** in CD_3NO_2 (impurity: dimethyl fumarate, less than 5%).

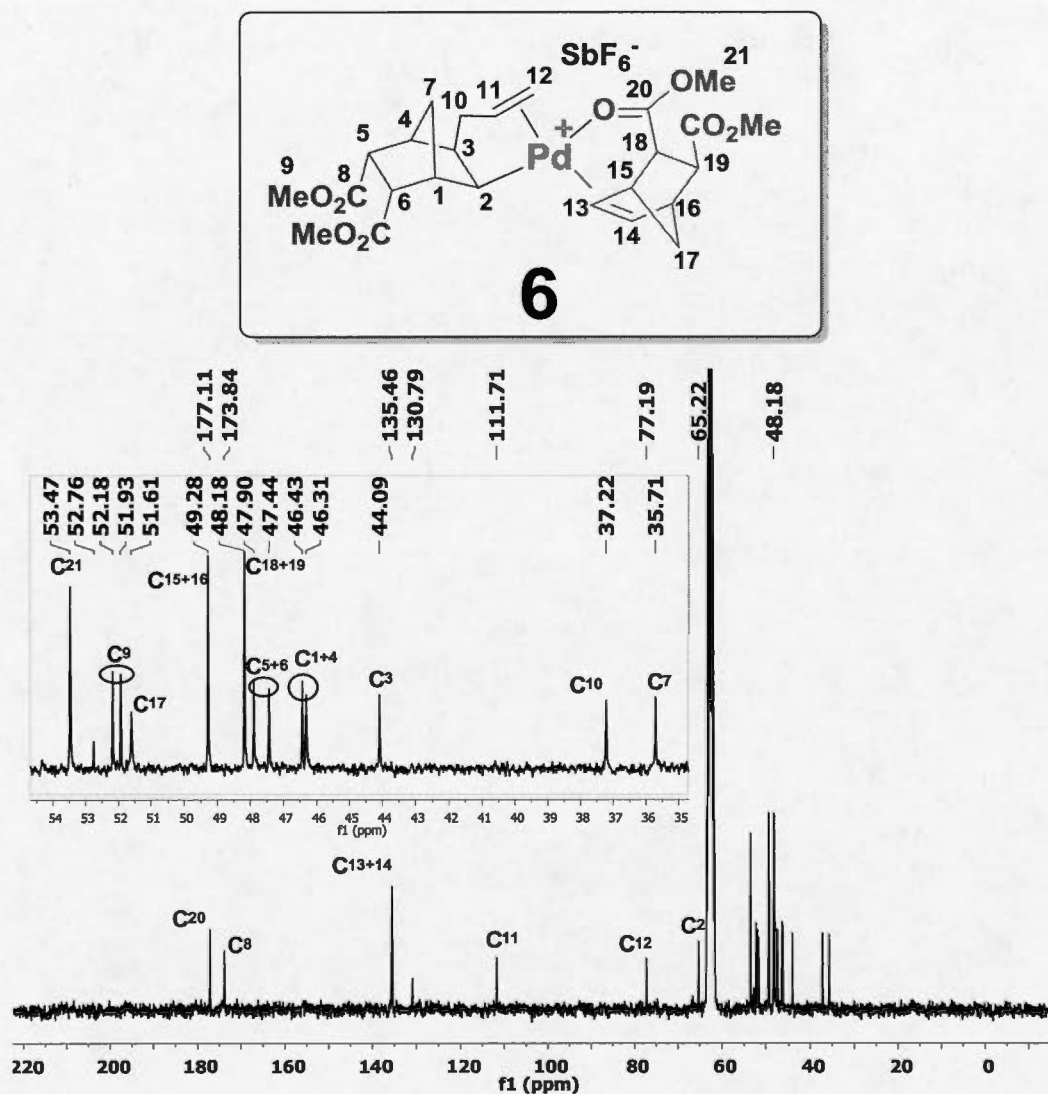


Figure A.22 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR of 6 in CD_3NO_2 (impurity: dimethyl fumarate, less than 5%).

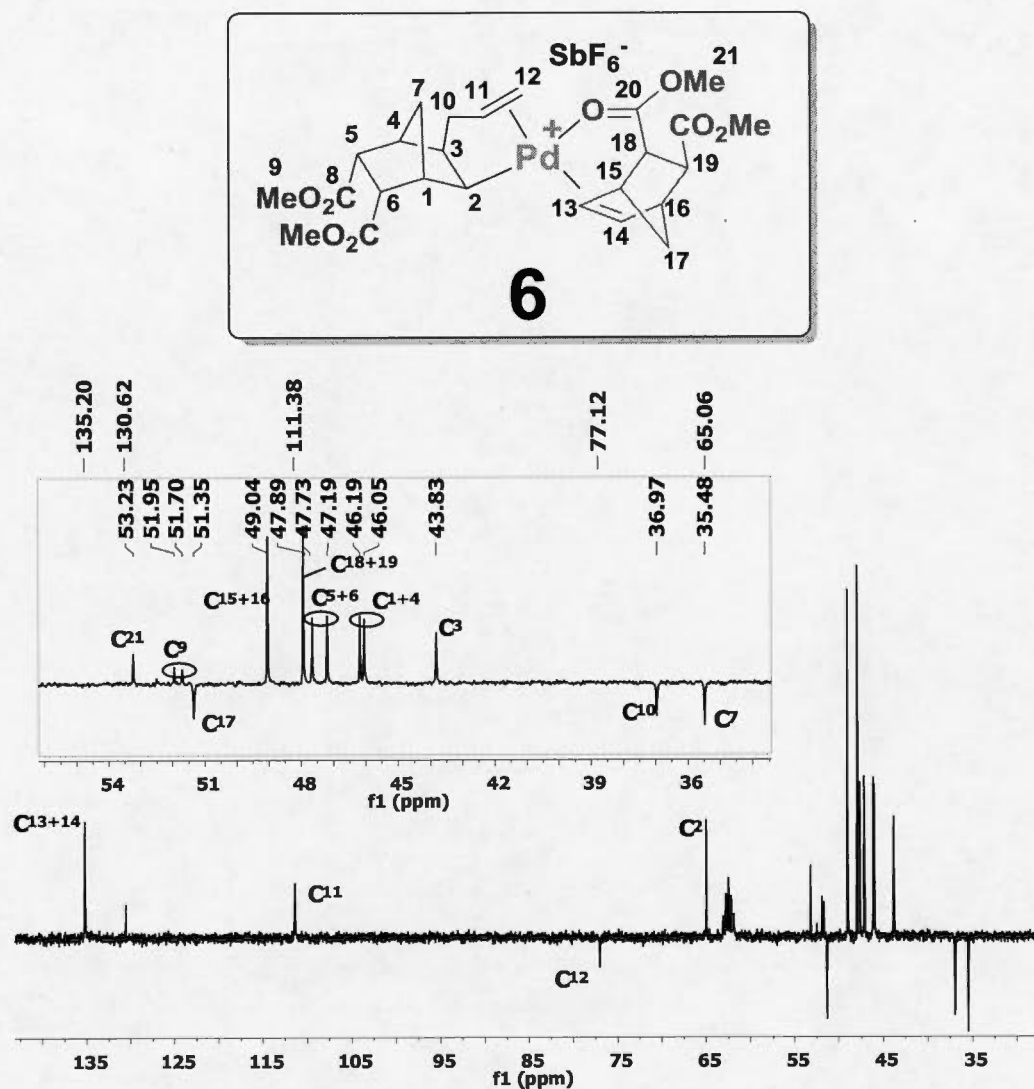


Figure A.23 DEPT135 of **6** in CD_3NO_2

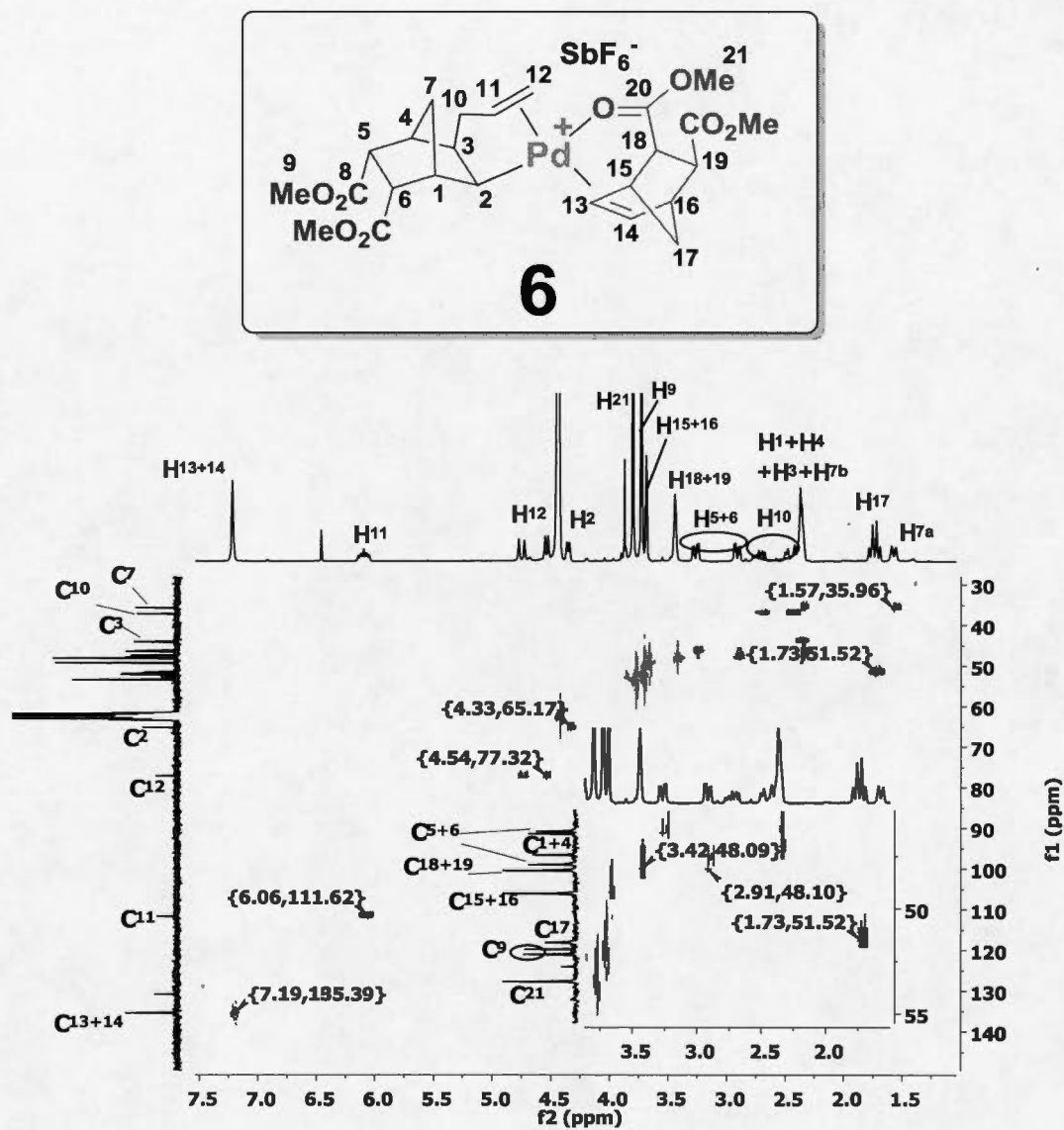


Figure A.24 HSQC of **6** in CD_3NO_2

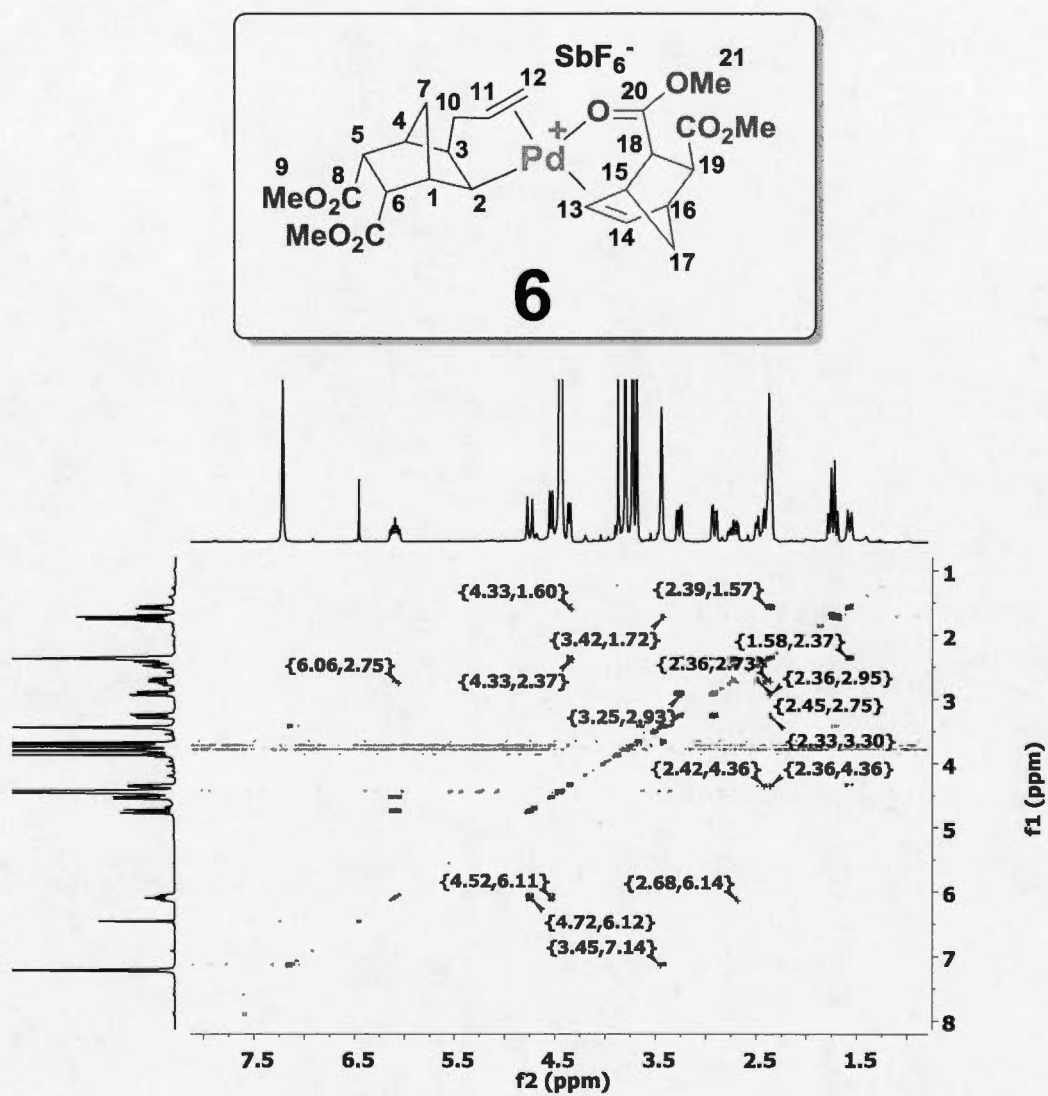


Figure A.25 COSY of **6** in CD_3NO_2

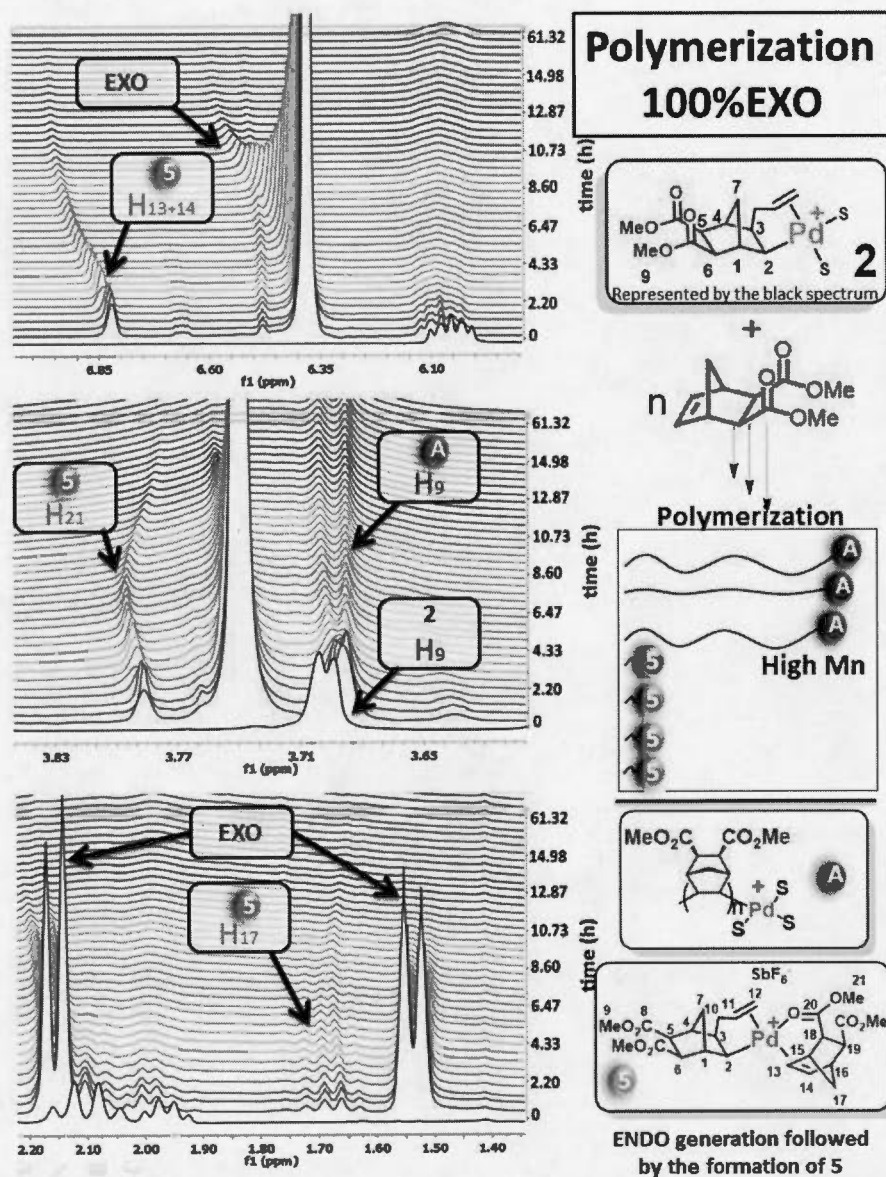


Figure A.26 ^1H NMR spectra of the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% *exo*) with **2** in CD_3NO_2 . Top: decrease of the *exo* monomer olefinic resonance at 6.35 ppm, and apparition of the chelated catalyst **5** (not initially present in **2**). Center: OCH_3 resonances, indicating the presence of a chelate (protons H_{21}). Bottom, characteristic bridge protons H_{17} of the chelated catalyst **5**.

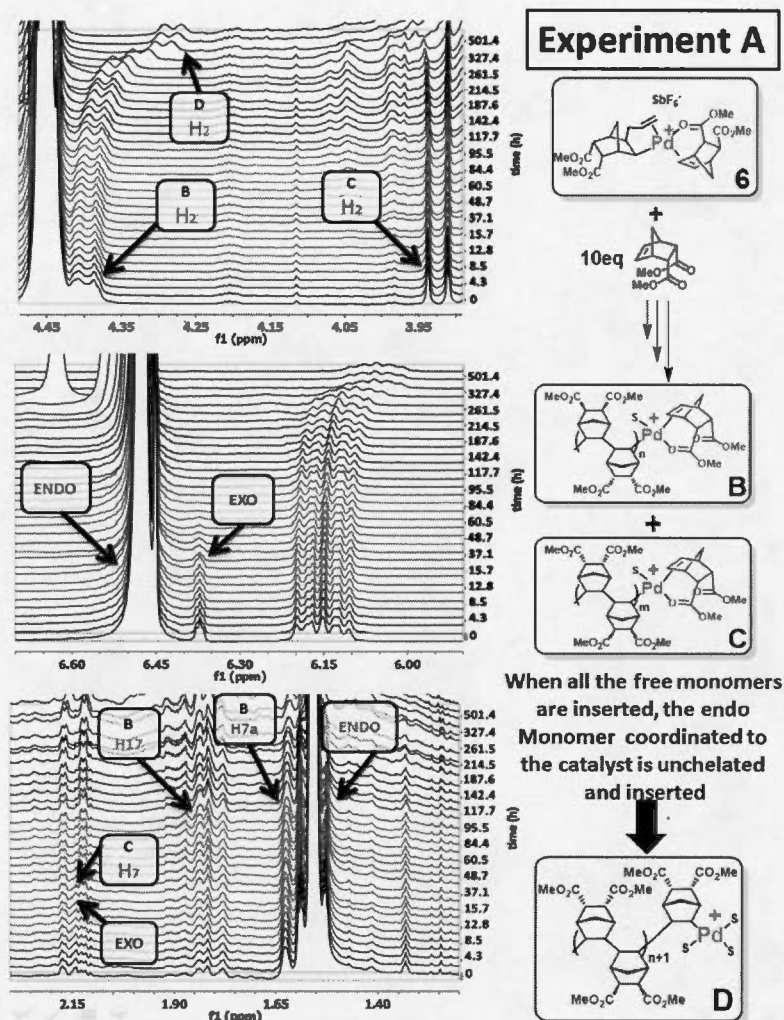


Figure A.27 (Experiment A) ^1H NMR spectra of the polymerization of NBE(CO₂Me)₂ (100% endo, 10 eq.) with 6 in CD₃NO₂. Top: region of the H₂ protons, indicating that both *endo* and *exo* monomers are inserted. At the end of the polymerization, the chelate disappears and the last *endo* monomer is inserted. Center: region of the C=C double bonds, showing that only traces of *exo* monomer are present (less than 1.5% relative to *endo* monomer). Bottom: increase of the curvature of the baseline with time, indicative of the formation of a polymer (very broad resonance).

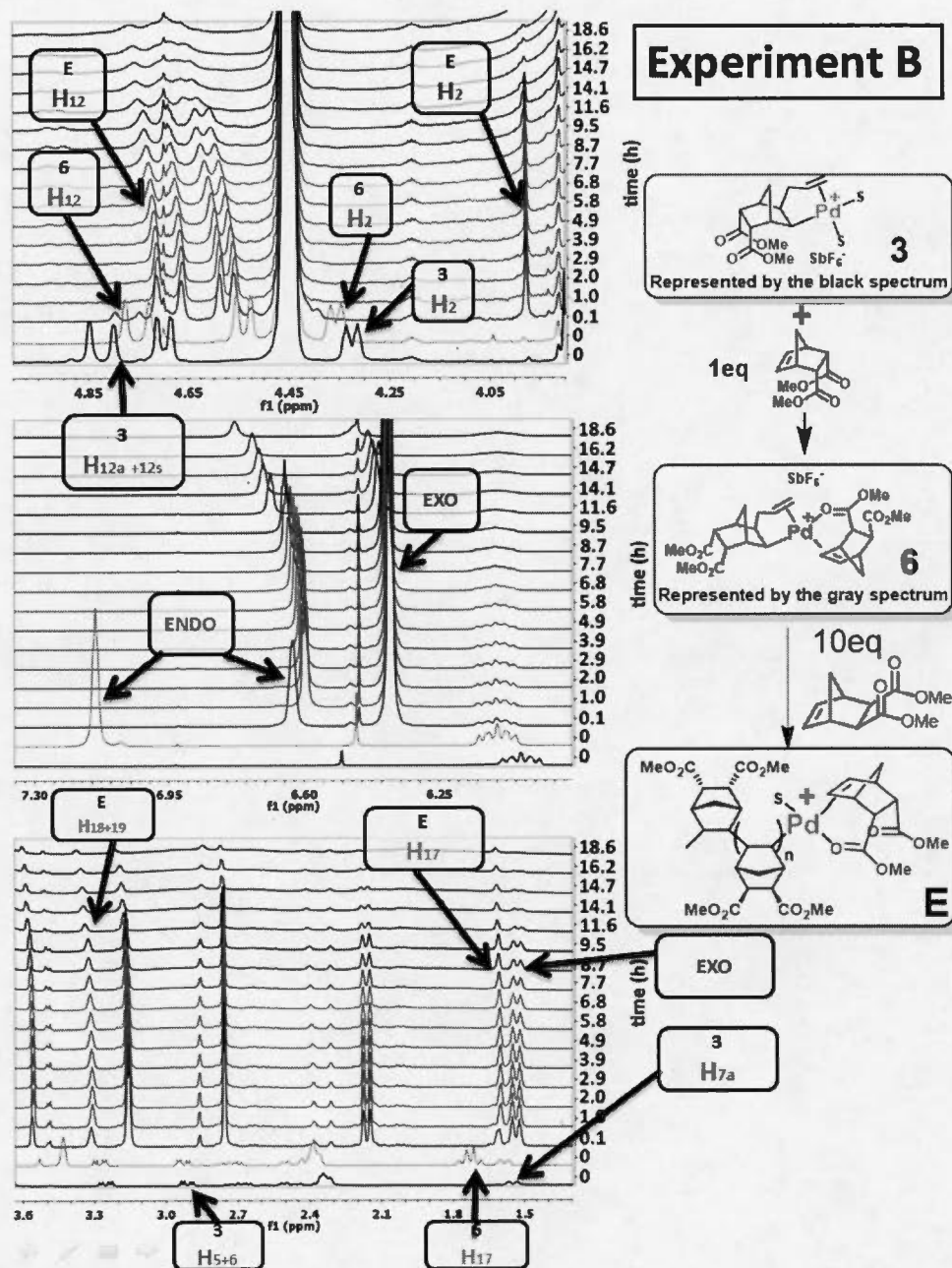


Figure A.28 (Experiment B) ^1H NMR spectra of the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% *exo*, 10 eq.) with **6** in CD_3NO_2 . Top: region of the H_2 protons. Center: region of the C=C double bonds. Bottom: region of the aliphatic protons.

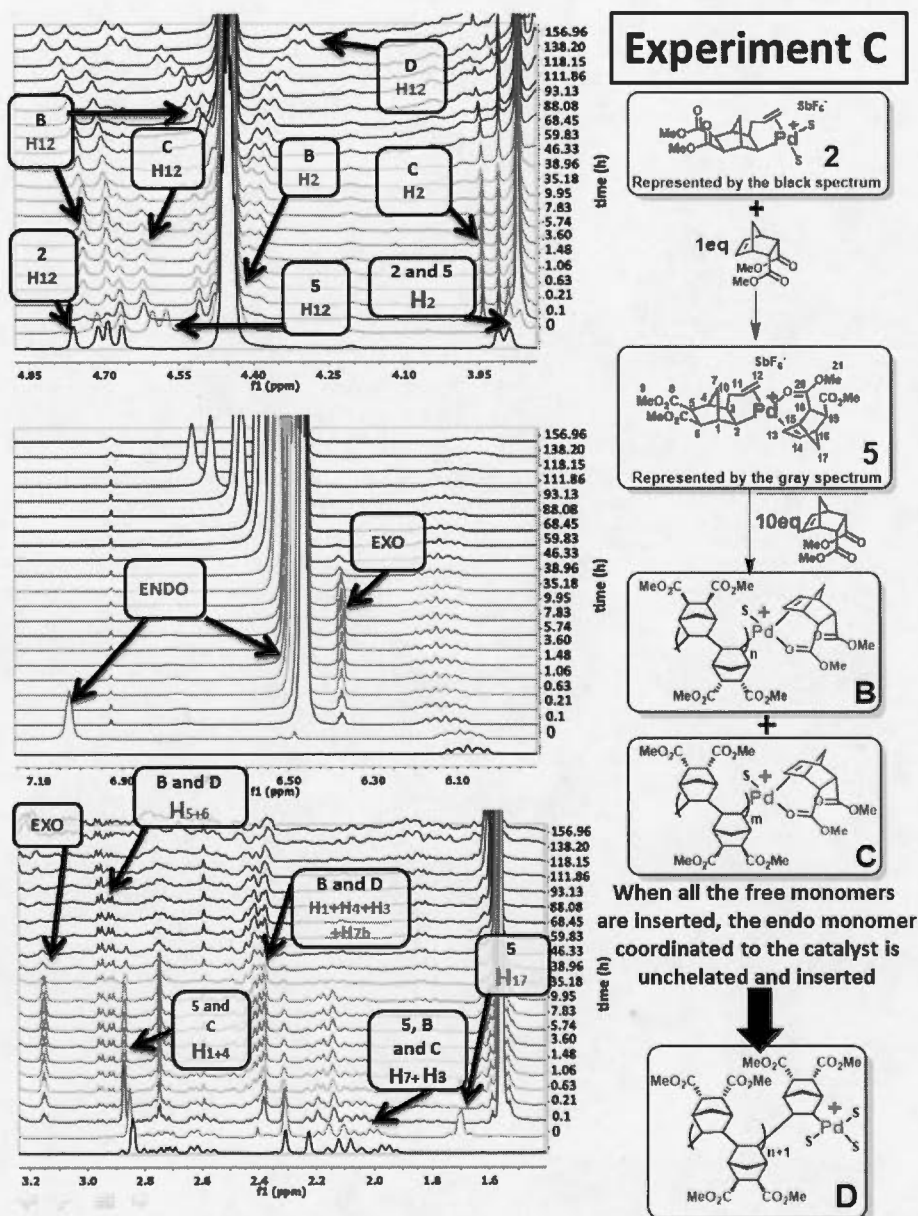


Figure A.29 (Experiment C) ^1H NMR spectrums of NBE(CO₂Me)₂ (100% *endo*, 10 eq.) with **5** in CD_3NO_2 . Top: region of the H₂ protons, showing that the *endo* H₂ appears gradually. Center: region of the C=C double bonds. Bottom: region of the aliphatic protons.

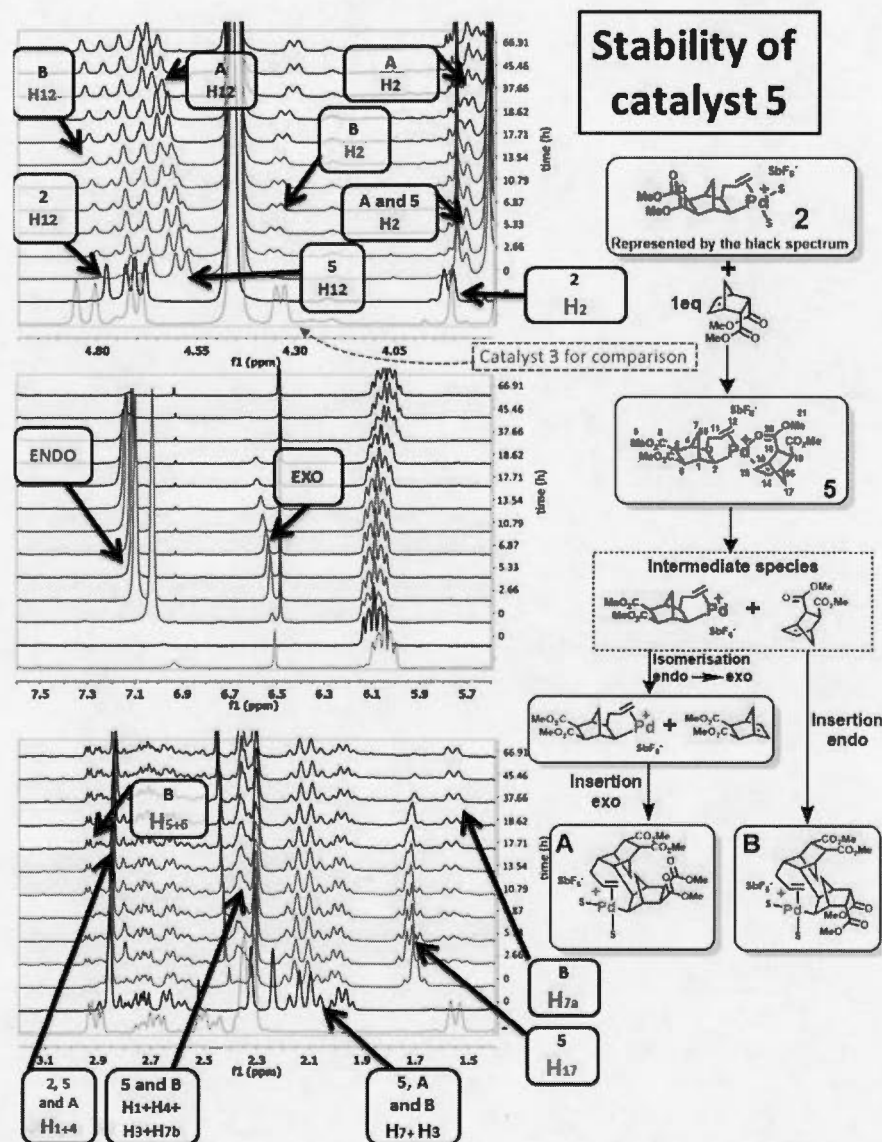


Figure A.30 ^1H NMR spectra of catalyst **5** vs time. Top: region of the H₁₂ protons and H₂, showing that the *endo* H₂ and H₁₂ gradually appear to the expense of the *exo* H₂ and H₁₂. Center: region of the C=C double bonds, showing the rectification of *endo* monomer and the decrease of both monomers concentration. Bottom: region of the aliphatic protons.

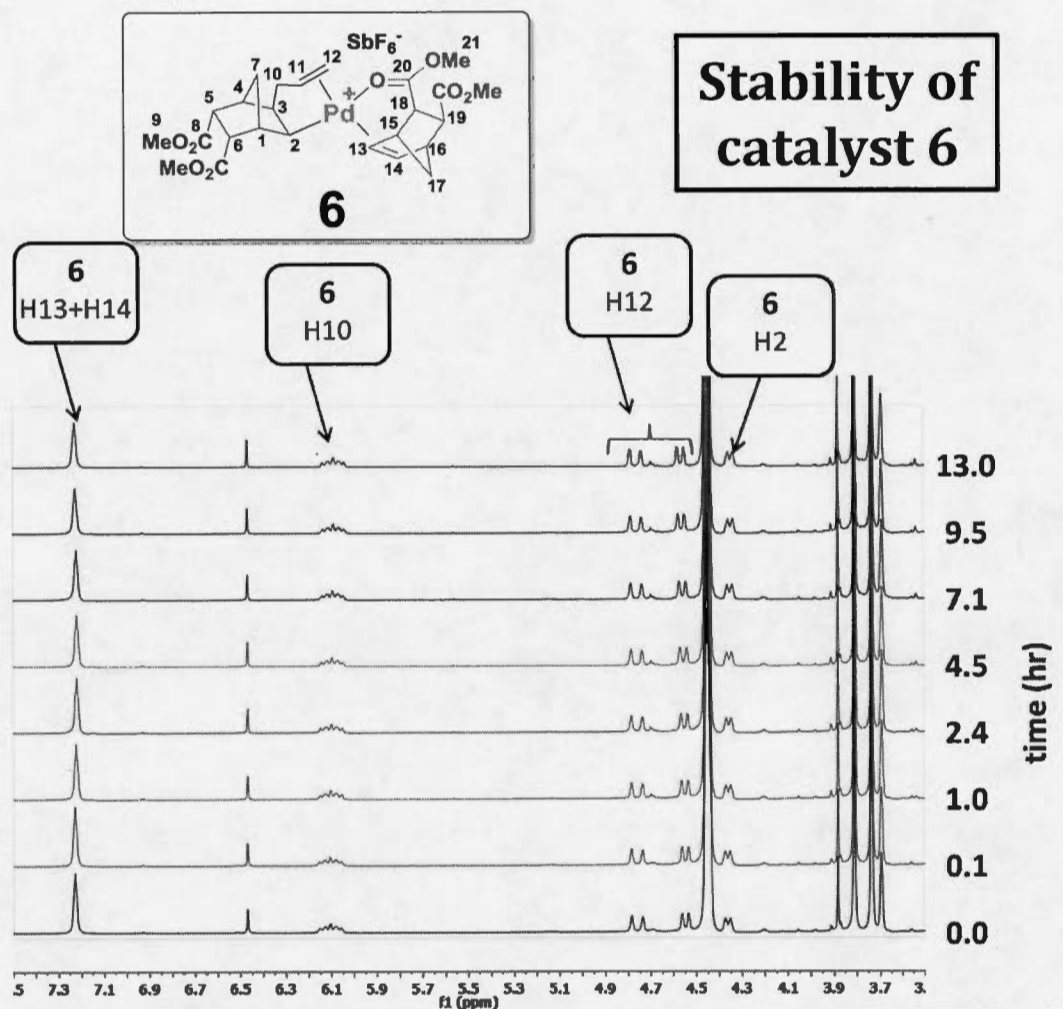


Figure A.31 ^1H NMR of catalyst 6 over time, indicating the high stability of the chelate

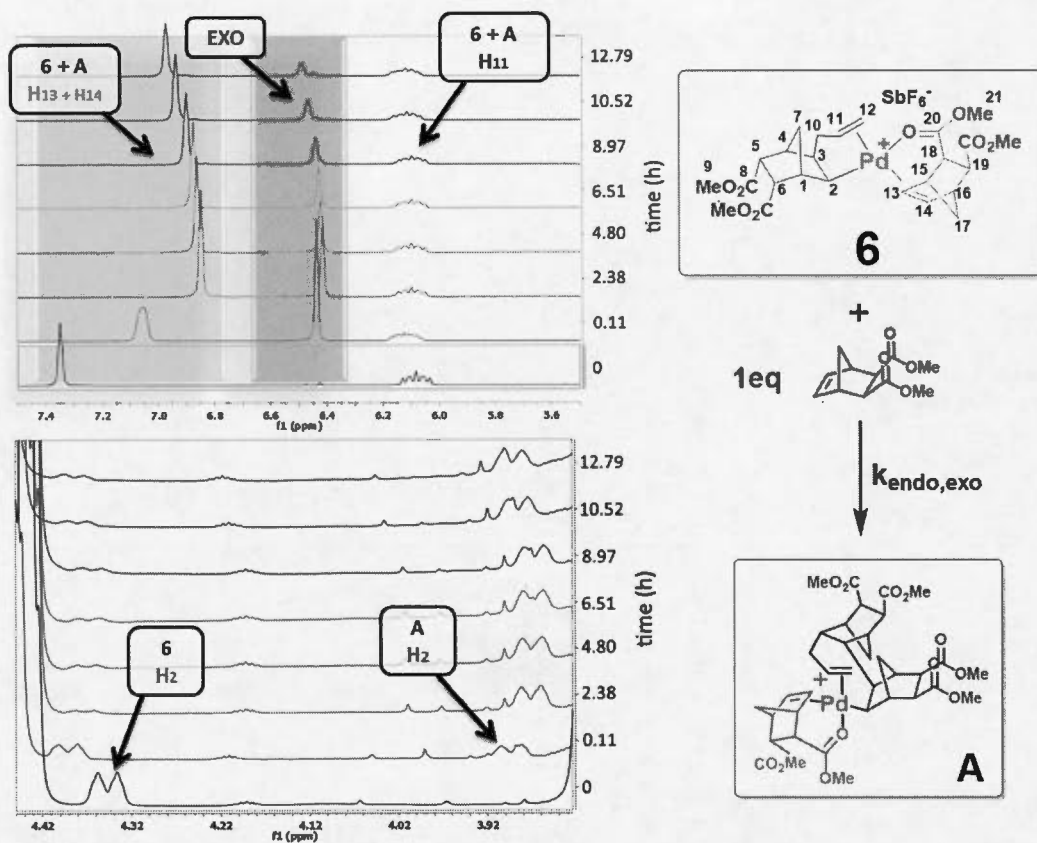


Figure A.32 ^1H NMR spectra of the polymerization of $\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% exo, 1 eq.) with **6** in CD_3NO_2 . Top: vinyl region, showing that the exo monomer is inserted, but the endo chelate is conserved. Bottom. Rapid disappearance of the H_2 proton in **6** to the benefit of H_2 proton in **A**, indicative of the high value of $k_{\text{endo,exo}}$.

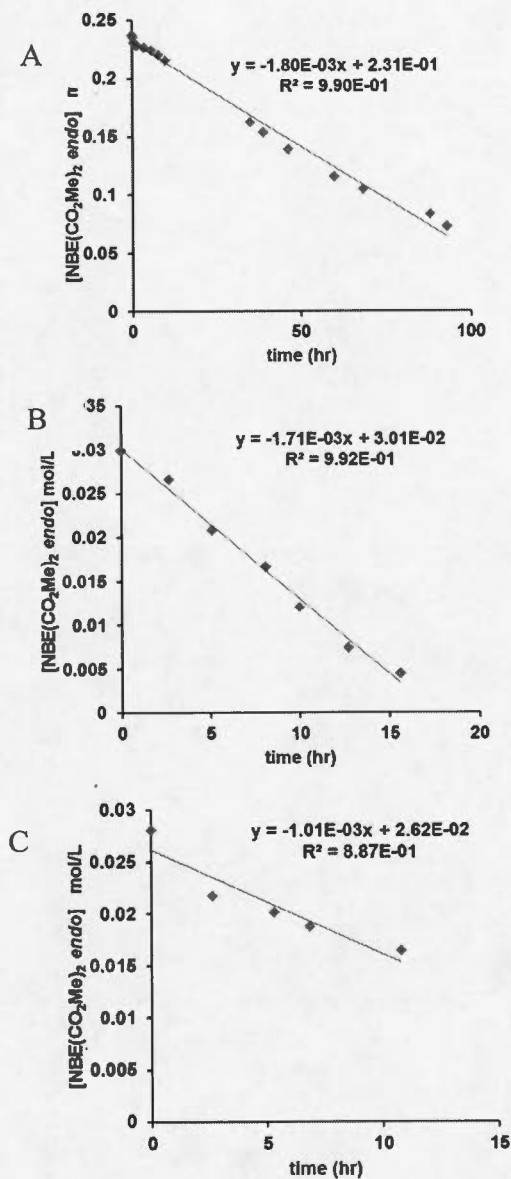


Figure A.33 Kinetics plots for the reaction of **5** with *endo*-NBE(CO₂Me)₂. A. [5] = 0.037 mol/L, [*endo*-NBE(CO₂Me)₂]/[5] = 7, B. [5] = 0.041 mol/L, [*endo*-NBE(CO₂Me)₂]/[1] = 0.75 C. [5] = 0.031 mol/L, [*endo*-NBE(CO₂Me)₂]/[5] = 1. The value of $k_{exo,endo}$ was determined by taking the ratio of the slope to the catalyst concentration.

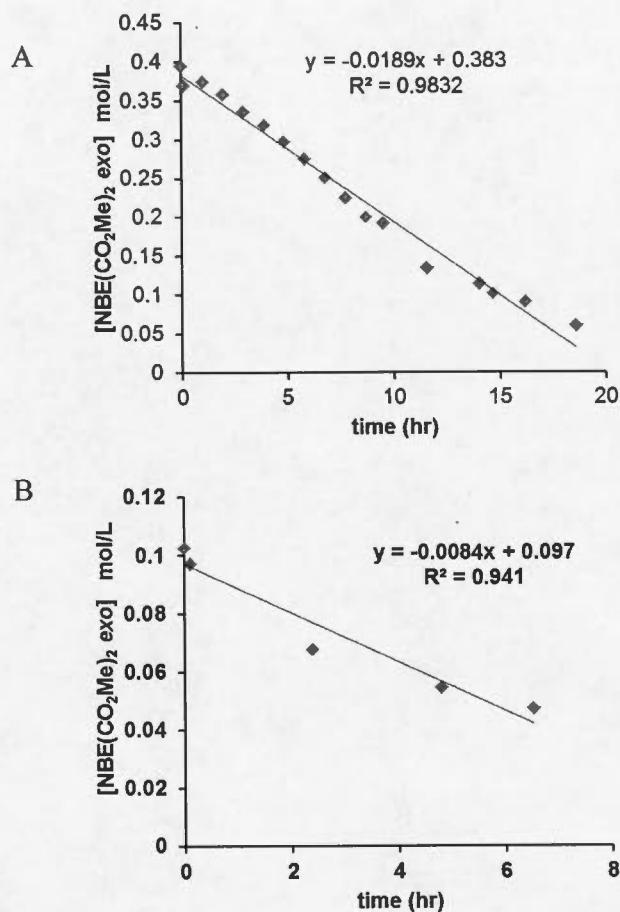


Figure A.34 Kinetics plots for the reaction of **5** with *exo*-NBE(CO₂Me)₂. A. [5] = 0.038 mol/L, [NBE(CO₂Me)₂]/[5] = 10, B. [5] = 0.030 mol/L, [*exo*-NBE(CO₂Me)₂]/[5] = 3 The value of $k_{\text{exo,exo}}$ was determined by taking the ratio of the slope to the catalyst concentration.

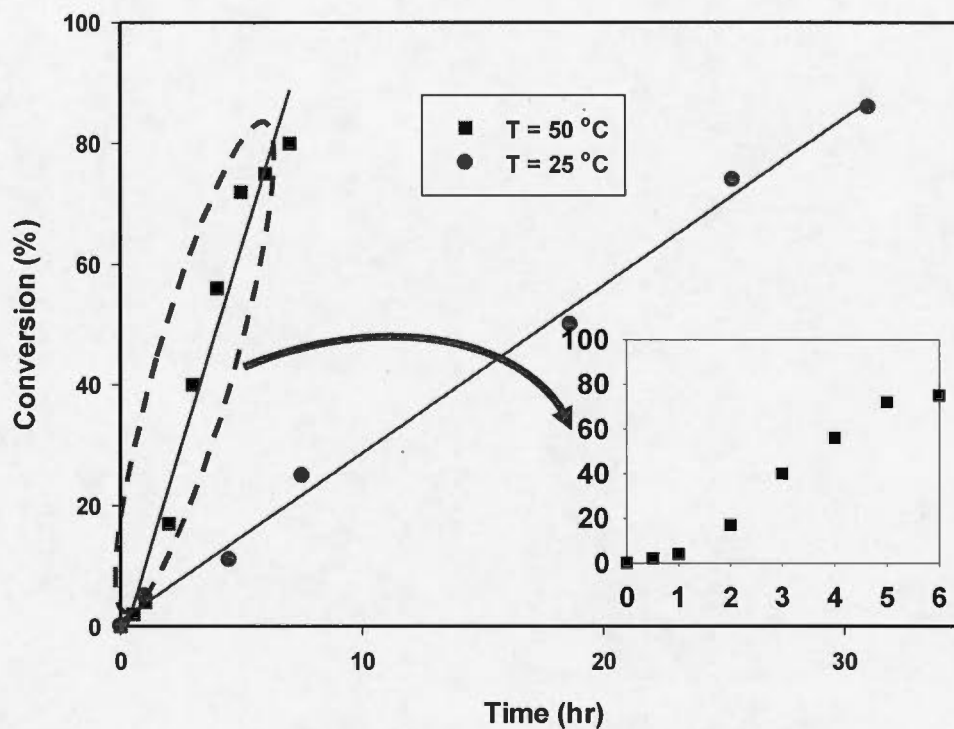


Figure A.35 Kinetic plot for the polymerization of NBE(CO₂Me) (73% endo) at 25 °C and 50 °C by **1** in nitromethane ($[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})]/[\text{1}] = 200$, $[\text{NBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2] = 0.47 \text{ mol/L}$). The lines correspond to linear fits. The inset corresponds to a zoom of the kinetics at early times (induction period).

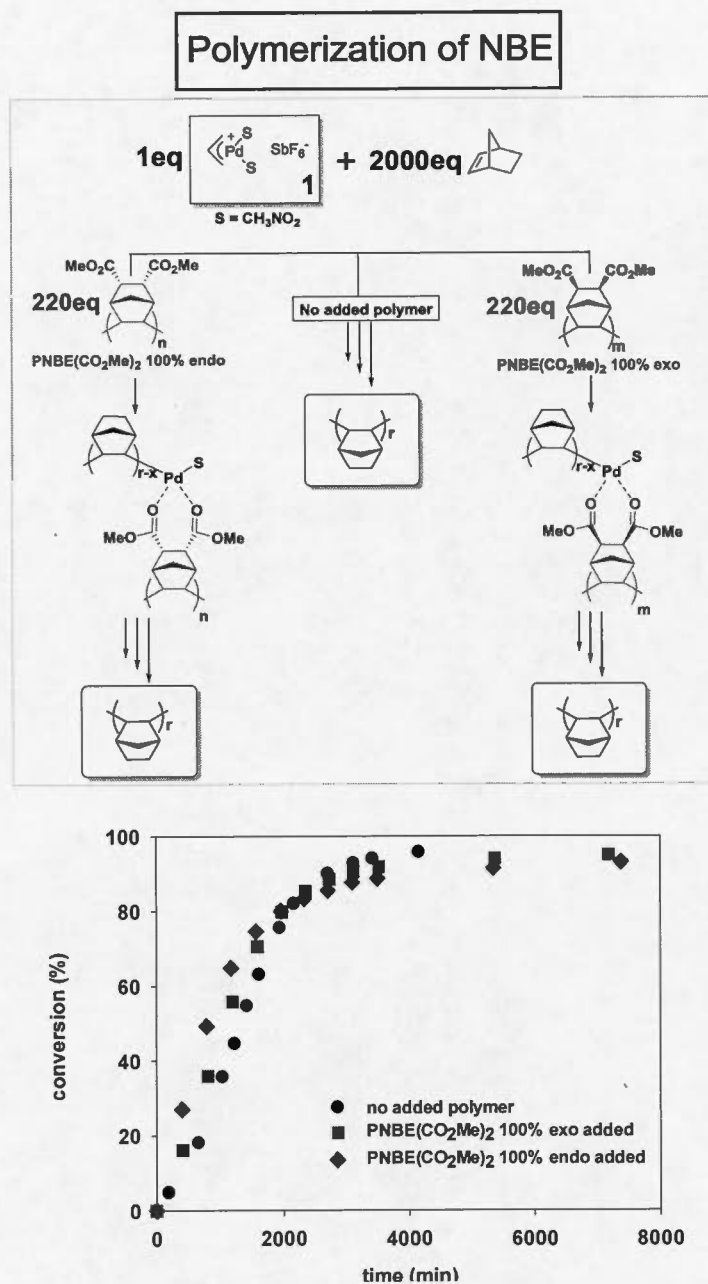


Figure A.36 Kinetic plot for the polymerization of NBE at 25 °C by **1** in the absence of added polymer, and in the presence of $\text{PNBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (100% exo or 100% endo).

Experimental conditions $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ in deuterated tetrachloroethane, $[\text{NBE}] = 0.22\text{ mol/L}$, $[\text{NBE}]/[\mathbf{1}] = 2000$, when added $\text{PNBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ is present $[\text{C}=\text{O}]/[\mathbf{1}] = 220$

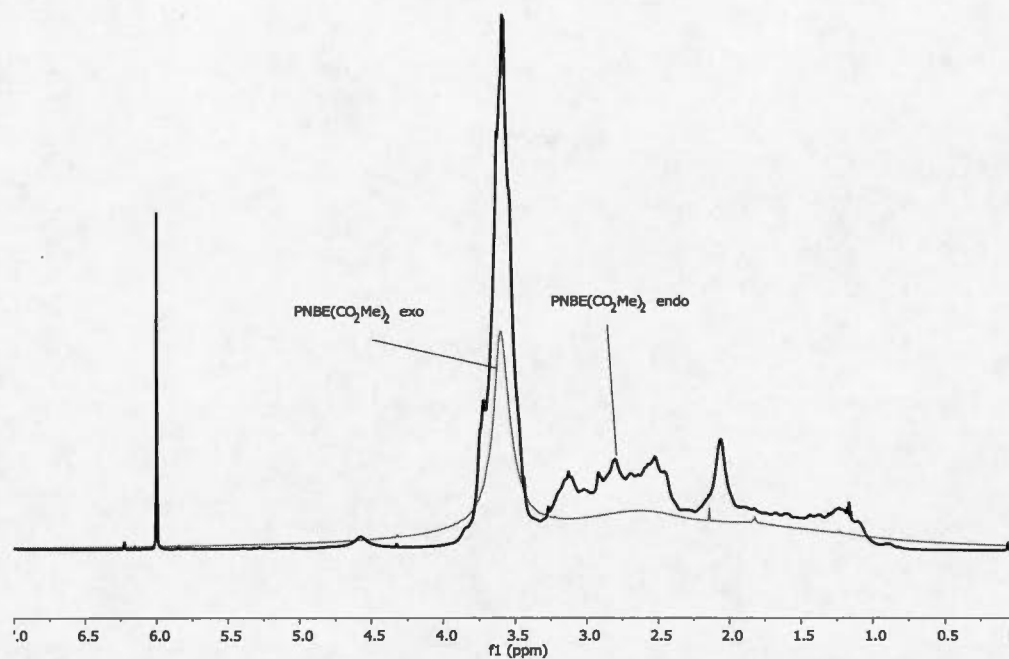


Figure A.37 ^1H NMR of $\text{PNBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ prepared with the *exo* monomer and $\text{PNBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ prepared with the *endo* monomer

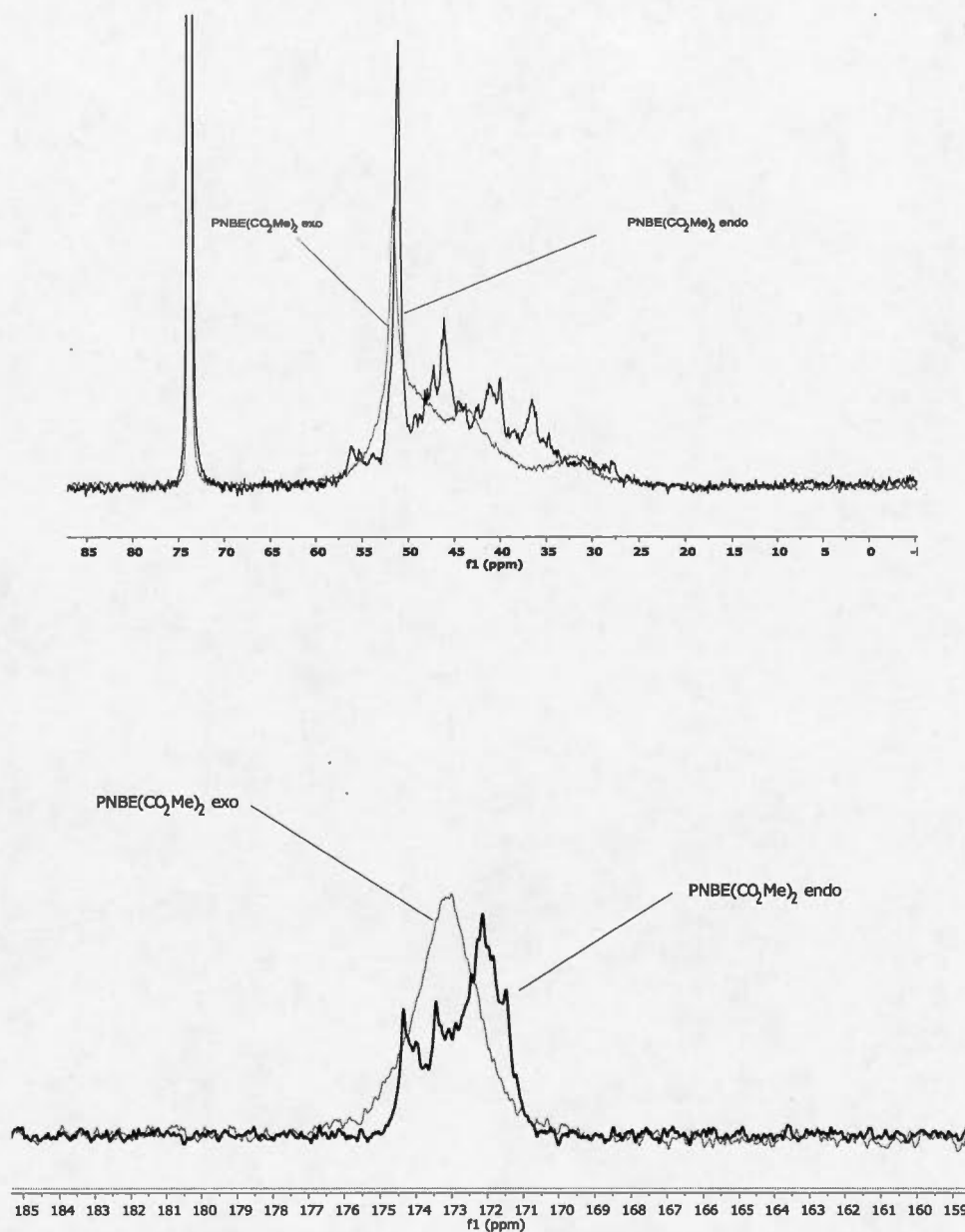


Figure A.38 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR of $\text{PNBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ prepared with the *exo* monomer and $\text{PNBE}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ prepared with the *endo* monomer (top) and zoom of the carbonyl region (bottom)

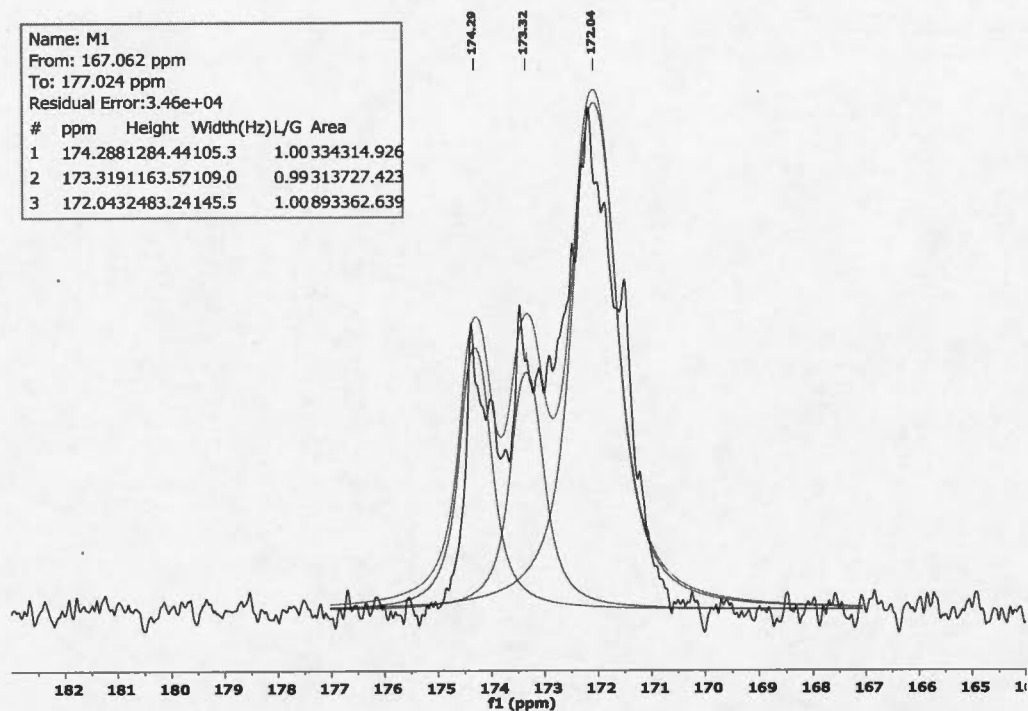


Figure A.39 Zoom of the carbonyl region of the ^{13}C spectrum PNBE(CO₂Me)₂ prepared with the endo monomer and superimposed deconvolution by three peaks.

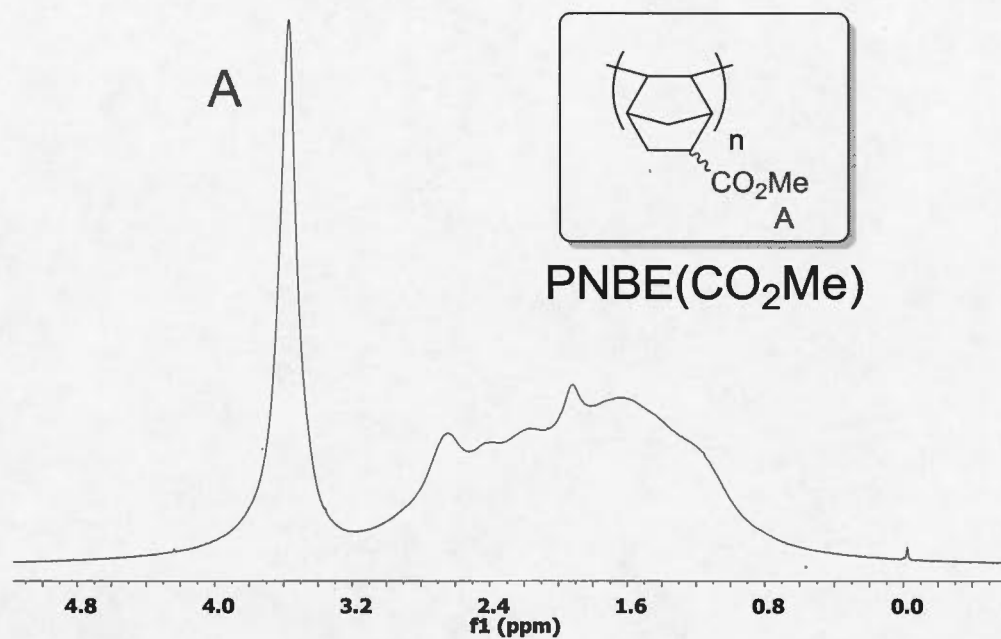


Figure A.40 ^1H spectrum PNBE(CO₂Me) (catalyst loading = 0.5 mol%, prepared with NBE(CO₂Me) 75% *endo*, solvent 1,1,2,2-Tetrachloroethane-d₂).

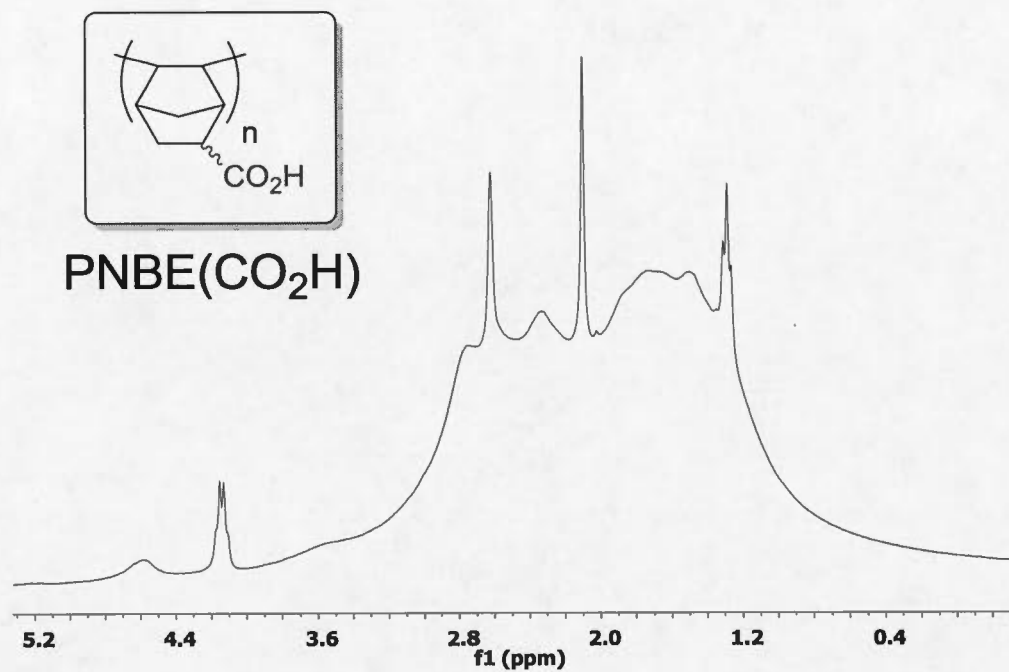


Figure A.41 ^1H spectrum PNBE(CO_2H) (catalyst loading = 0.01 mol%, prepared with NBE(CO_2H) 75% *endo*, solvent DMSO- d_6).

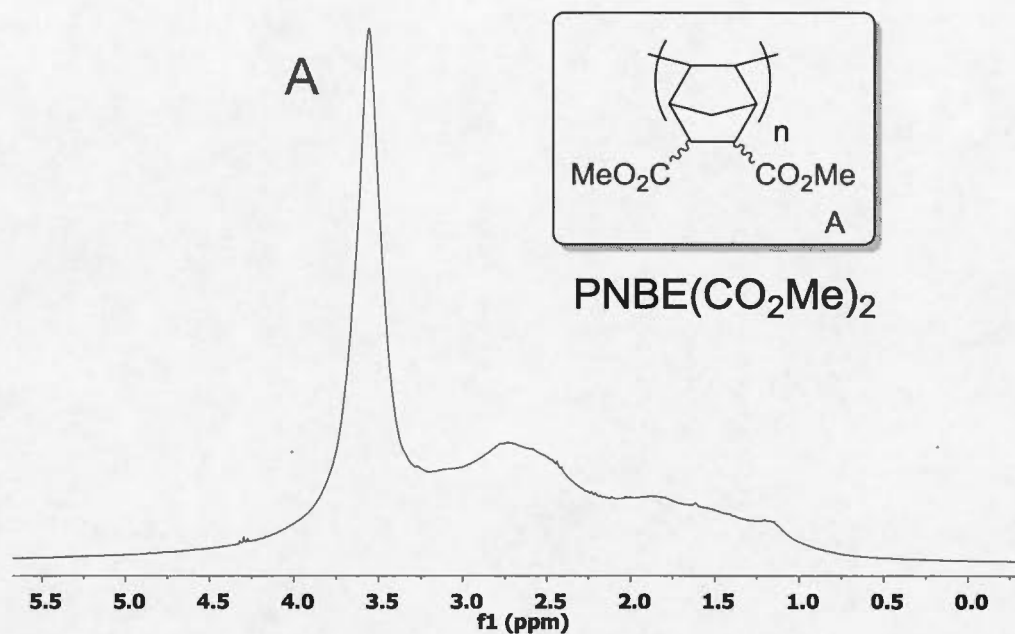


Figure A.42 ^1H spectrum PNBE(CO₂Me)₂ (catalyst loading = 0.01 mol%, prepared with NBE(CO₂Me)₂ 75% *endo*, solvent chloroform-d).

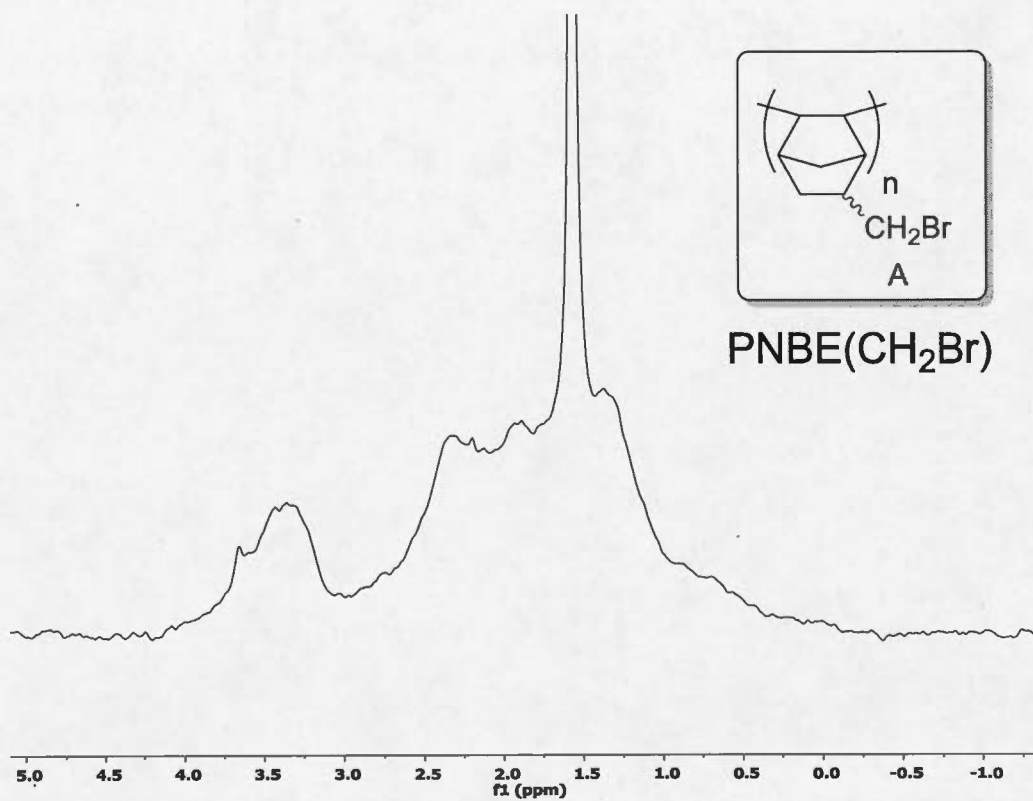


Figure A.43 ^1H spectrum PNBECH₂Br (catalyst loading = 0.2 mol%, prepared with NBECH₂Br 86% *endo*, solvent CDCl₃)

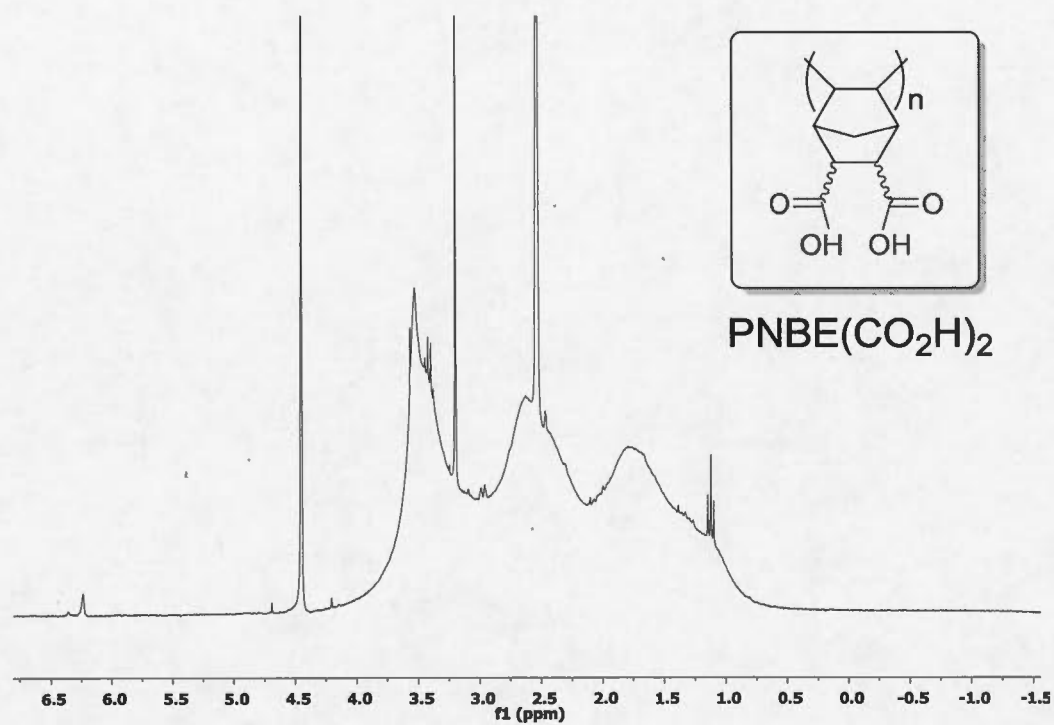


Figure A.44 ^1H spectrum PNBE(COOH)₂ (catalyst loading = 1 mol%, prepared with NBE(COOH)₂ *exo*, solvent D₂O)

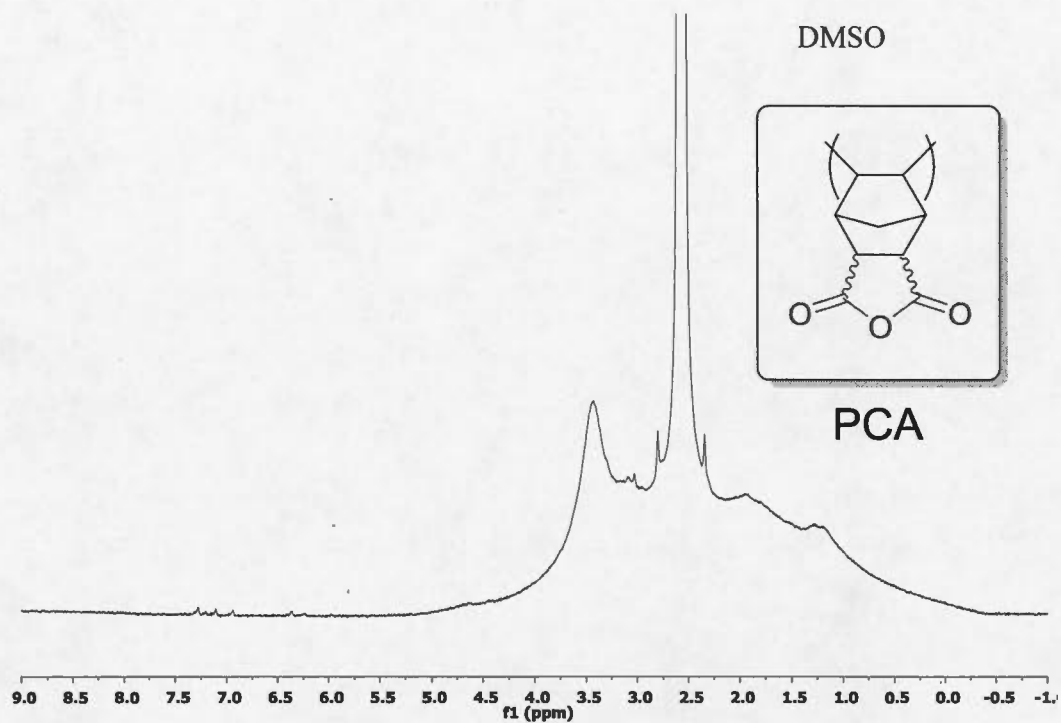
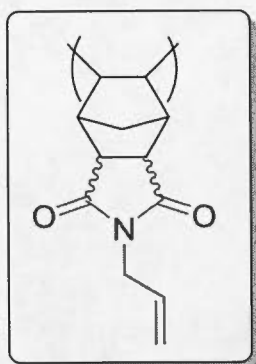


Figure A.45 ^1H spectrum of PCA (catalyst loading = 0.5 mol%, prepared with CA *exo*, solvent DMSO d_6)



PNBE imide

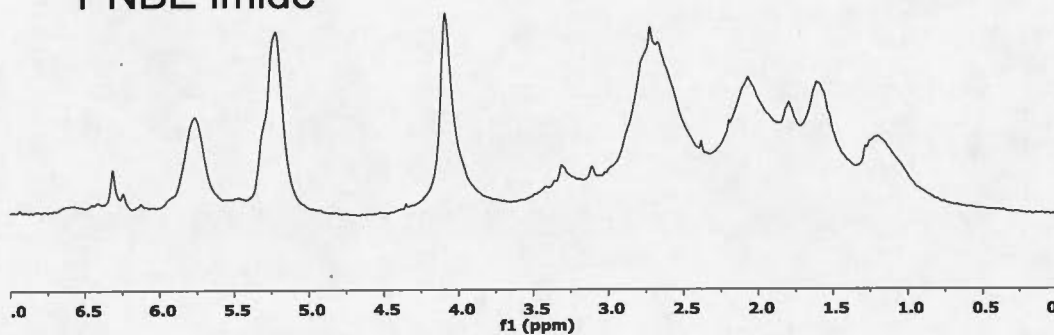
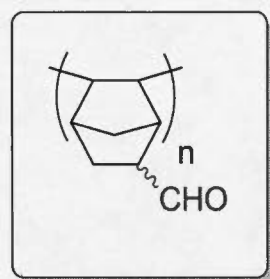


Figure A.46 ^1H spectrum of PNBE(imide) (catalyst loading = 0.1 mol%, prepared with NBE imide 90% *exo*, solvent CDCl_3)



PNBE(CHO)

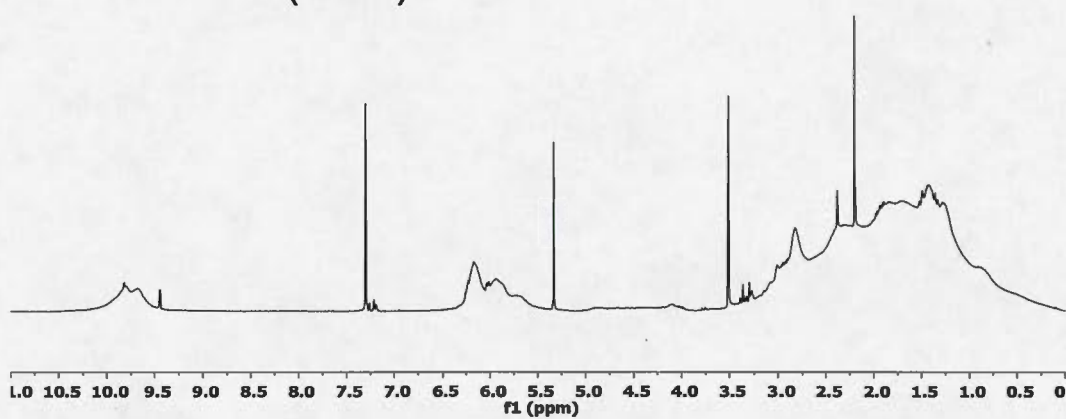


Figure A.47 ^1H spectrum PNBE(CHO) (catalyst loading = 0.05 mol%, prepared with NBE(CHO) 80% *endo*, solvent CDCl_3)

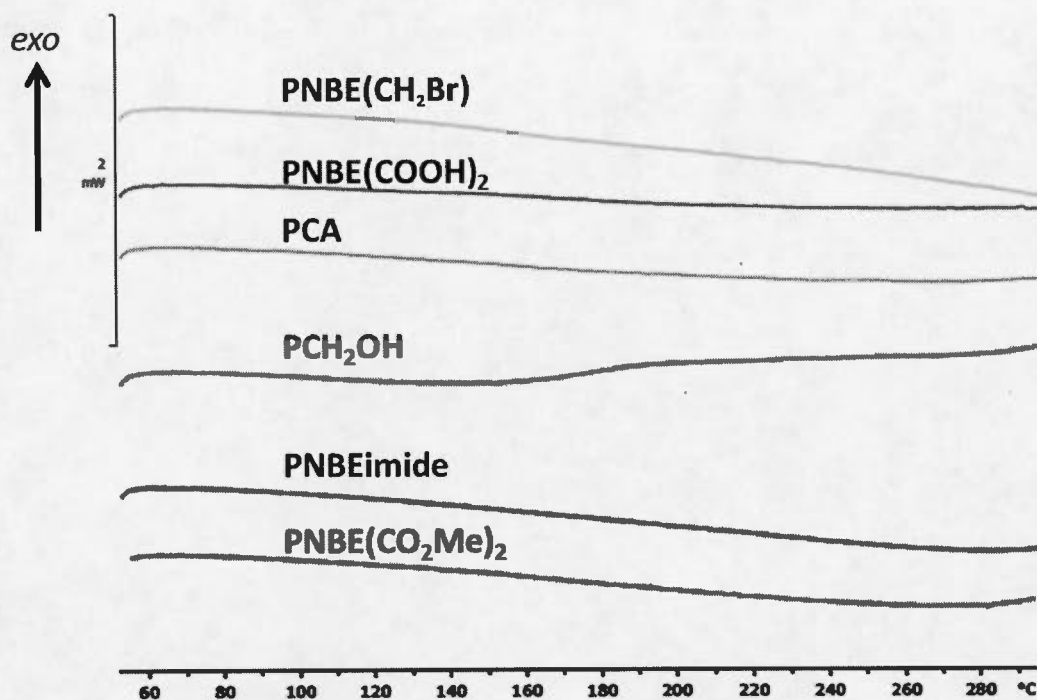
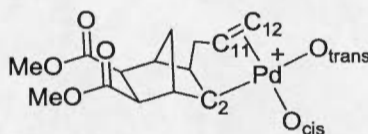


Figure A.48 DSC thermograms of the polymers (second heating ramp 50 - 300 °C), showing the absence of T_g. The exothermic transition at 160 °C for PCH₂OH is not associated with a T_g, as a T_g is expected to be endothermic and the corresponding cooling curve does not show any thermal transition. Putatively, this thermal transition is assigned to an irreversible dehydration reaction. The polymer PNBE(CHO) is not sufficiently stable to be heated up to 300 °C.

Table A.1 Characteristic bond lengths and bond angles for structures **2-H₂O**, **3-THF**, **2-s**, **3-s** and **4-s** (for the sake of simplicity, the atom numbering used in this table corresponds to the attached scheme, and not to the atom numbering in the X-Ray structures).



Structures	2-H ₂ O	3-THF	2-s	3-s	4-s
distances (Å)					
Pd-C ₂	2.005	2.017	2.010, 2.014 2.015, 2.022	2.013	2.022
Pd-C ₁₁	2.110	2.141	2.140, 2.147, 2.139, 2.176	2.139	2.146
Pd-C ₁₂	2.110	2.153	2.146, 2.132, 2.129, 2.146	2.133	2.129
Pd-O _{trans}	2.236	2.236	2.235, 2.232, 2.201, 2.255	2.204	2.249
Pd-O _{cis}	2.125	2.103	2.132, 2.130, 2.143, 2.125	2.129	2.143
C=O	1.193 1.230	1.196 1.215	1.237, 1.228, 1.243, 1.218, 1.232, 1.223 1.221, 1.241	1.226, 1.220	1.221, 1.229
angles (°)					
C ₂ -Pd-O _{cis}	94.46	94.35	96.1, 97.83, 93.47, 95.93	94.01	90.65
C ₂ -Pd-O _{trans}	179.93	175.73	176.01, 178.97, 174.18, 177.96	175.86	173.91

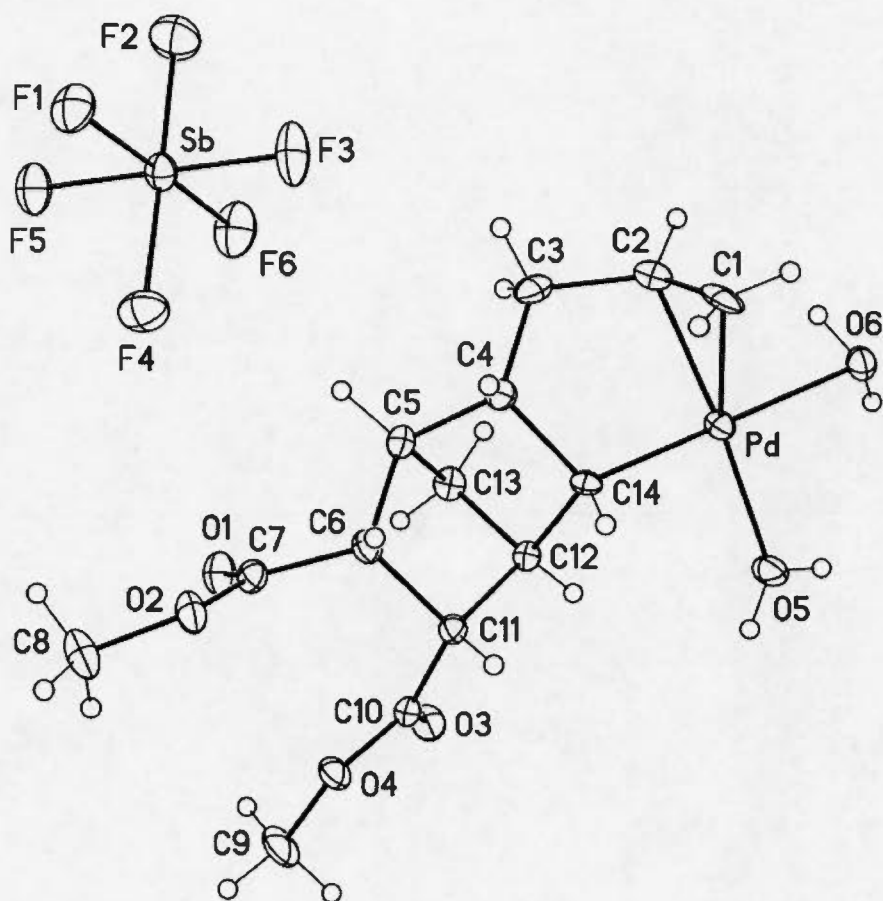


Figure A.49 ORTEP view of 2-H₂O with 50% probability ellipsoids

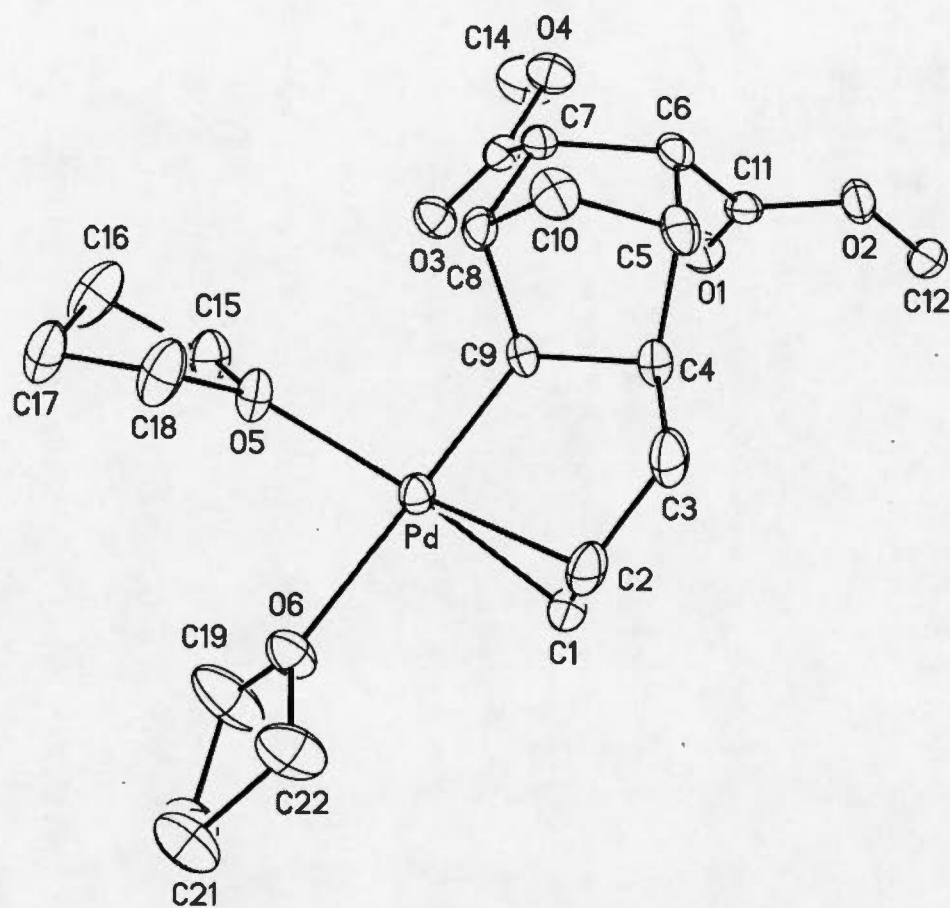


Figure A.50 ORTEP view of 3-THF with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the SbF₆ anion has been omitted)

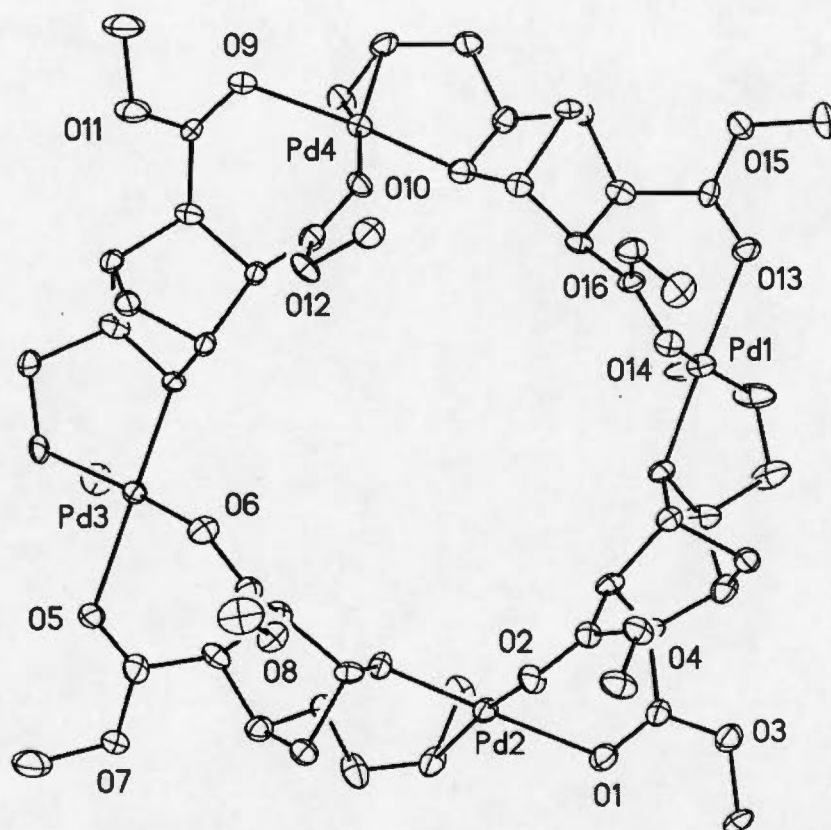


Figure A.51 ORTEP view of **2s** with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the four SbF_6 anions and solvent molecules have been omitted)

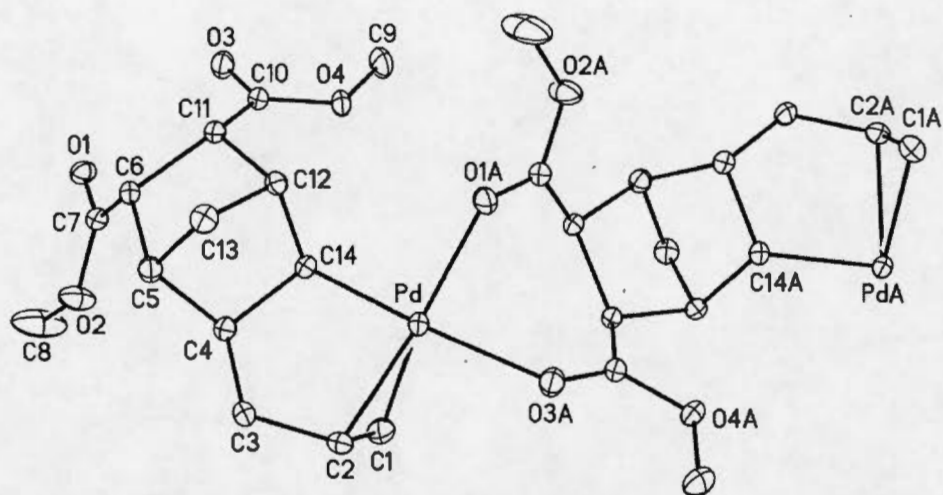


Figure A.52 ORTEP view of **3s** with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the SbF_6 anion and solvent molecules have been omitted)

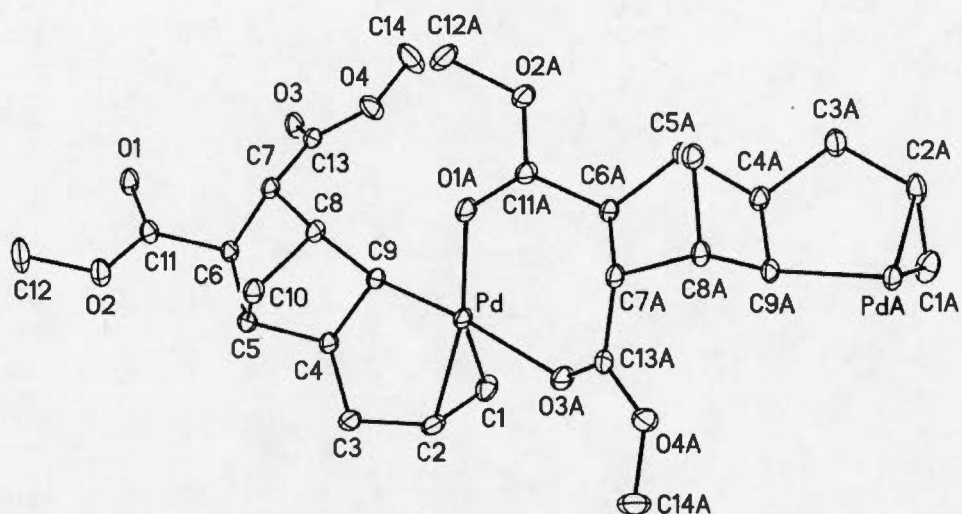


Figure A.53 ORTEP view of 4Ns with 50% probability ellipsoids (for the sake of clarity, the SbF_6 anion and solvent molecules have been omitted)

APPENDICE B

SUPPORTING INFORMATION FOR

REDEFINING THE WORLD OF THERMOSET CHEMISTRY WITH GREEN CHEMISTRY PRINCIPLES

Basile Commarieu^a, Jonathan Potier^a, Moubarak Campaore^a, Sylvain Dessureault^a,
Brian Goodall^b, Li Xu^c, Jerome P. Claverie^{a*}

a. NanoQAM, Quebec Center for Functional Materials, UQAM, Dept of Chemistry,
Succ Centre Ville CP8888, Montreal H3C3P8, Qc., Canada

b. Valicor Renewables, 107 Von Braun Drive NW Huntsville, AL 35806, USA

c. IMRI, AStar, 3, Research Link, University of Singapore, Singapore 117602,
Singapore

Soumis dans le journal : **Nature Chemistry**

General considerations

Allylpalladium chloride dimer, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), hexafluoroantimonate, triphenylphosphine, 5-vinyl-2-norbornene, dicyclopentadiene, diethanolamine, acetic acid, formic acid, hydrogen peroxide, trimethylolpropane triglycidyl ether (TPTE), butanediol diglycidyl ether, isophorone diamine (IPD), glycerol, sebacic acid, 2,4,6 tris(dimethylaminomethyl)phenol, zinc nitrate hexahydrate, tetramethyl guanidine, tetrahydrofuran, dimethylformamide, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), toluene, ethyl acetate, dioxane, deuterated solvents for NMR were all purchased from Sigma-Aldrich. Solvents and liquid monomers used for polymerization were dried over molecular sieves and deoxygenated by bubbling nitrogen. Multiwall carbon nanotubes (MWCNT, Baytubes C 150 P) were graciously supplied by Bayer Material Science. Nanopure water ($\sigma = 18.2 \text{ M } \Omega \text{ cm}$) was obtained from Milli-Q Plus system.

Characterization

Nuclear magnetic resonance ^1H NMR spectrum was recorded on a Bruker Ultrashield 300Mhz spectrometer at ambient temperature. ^1H chemical shifts were referenced to the solvent signal.

Gel permeation chromatography The molecular weight distributions of the polymers were determined by gel permeation chromatography (GPC) using a Viscotek instrument equipped with one PL-Gel mixed A LS 20 μm column, one PL-Gel mixed B LS 10 μm column and one polypore 5 μm column, a Wyatt DSP refractometer and a Wyatt Dawn light scattering detector. For the PNBE(vinyl) and PNBE(epoxy) polymers, elution was performed in THF at 40°C, and all samples were analyzed using a dn/dc of 0.02 respectively. For PNBE(CO_2H), elution was performed at 40°C in DMF containing 1 g/L of LiCl ($\text{dn/dc} = 0.04$).

Differential scanning calorimetry Differential scanning calorimetry measurements (DSC) of solid polymers were performed on a DSC823e (TOPEM modulation)

equipped with an FRS5 sample cell, a sample robot, a Julabo FT400 intracooler and an HRS7 sensor from Mettler Toledo. Samples were heated from 50°C to 300°C at a rate of 10 °C/minute and data were analyzed with STAR software. The data associated to the second heated ramp are shown.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy The solid polymers FTIR spectra were recorded on a Nicolet 6700 Spectrometer equipped with Smart ATR accessory (ThermoSci).

Dynamic Mechanical Analysis The DMTA analysis were performed on a TA Q800 dynamic mechanical thermal analysis using a single cantilever on a clamped sample over a temperature range of 30 to 340 °C with a 5 °C/min heating ramp. Samples of 17.6 x 14.5 x 2.0 mm were analyzed (See Figure B1 below).

Thermomechanical Analysis The TMA analysis was performed on a TA Q400 instrument over a temperature range of 30 to 340 °C with a 5 °C/min ramp. Sample sizes were identical to those of DMTA.

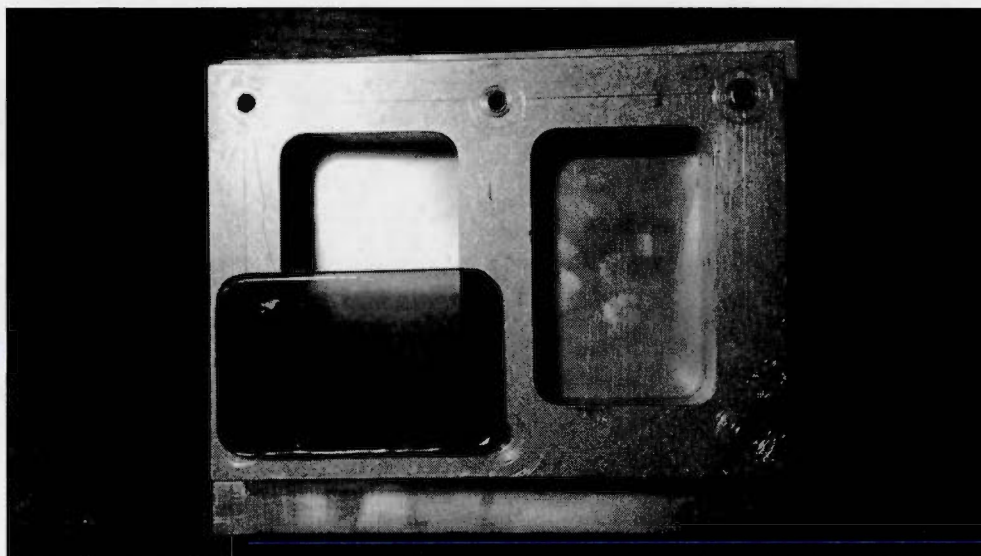


Figure B.1 Mold used to prepare the DMA samples.

Tensile test Testing standard: ASTM D638. Crosshead speed:

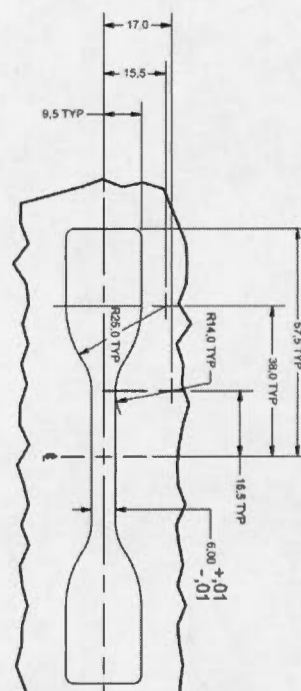


Figure B.2 Mold used to prepare the tensile test samples and corresponding dimensions in millimeters.

Thermogravimetric Analysis The samples were analyzed by TGA-MS using a TA Q500 instrument coupled to a Discovery MS, with a temperature range from 30 to 1000 °C at a 20 °C/min rate.

Atomic Force microscopy All AFM images were taken with a Veeco Dimension 5000 microscope equipped with Nanoscope V controller (Bruker/ Veeco, Santa

Barbara, USA). The MWNT / poly 2 dispersion was dropped on a mica wafer or spread on a microscope glass and dried at room temperature. All images were taken at room temperature using tapping mode and analysed with the Gwyddion software.

Scanning Electron Microscopy Samples were analyzed with a Hitachi S-4700 SEM equipped with an EDX.

Transmission electron microscopy Samples of dispersed CNT were diluted with isooctane to achieve a concentration of approx 0.01 g/L. A 20 μ L drop of the diluted dispersion was deposited on a Lacey grid (mesh 200). The grid was dried overnight and analyzed with a Jeol JEM-2100F microscope equipped with a field emission gun running at 200 kV.

Swelling experiments A piece of the cross-linked polymer was precisely weighted (W_{dry} , 150-350mg) and was immersed in NMP at room temperature for several days. The plastic piece was blotted dry on filter paper and weighed to determine the wet mass W_{wet} . This step was repeated every day to obtain the swelling evolution over time.

$$Wup(wt\%) = \left[\frac{(W_{wet} - W_{dry})}{W_{dry}} \right] \times 100$$

Synthesis of NBE(CO₂H) In a 50mL round flask equipped with a condenser, acrylic acid (10.9g, 150 mmol, 2 eq) and hydroquinone (165 mg, 1.5 mmol, 1 mol%) were heated under stirring until it began to boil (160°C). Dicyclopentadiene (10g, 75 mmol, 1 eq) was then added in a single portion and the mixture was stirred at 170°C until the reflux stopped and the reaction mixture turned brown (around 20 hours). The ¹H NMR spectrum of this mixture showed 95% yield of 5-norbornene-2-carboxylic acid (40% *exo*) which was purified by simple distillation (see figure B2) to yield a color-less liquid (bp = 153°C at 5 mmHg).

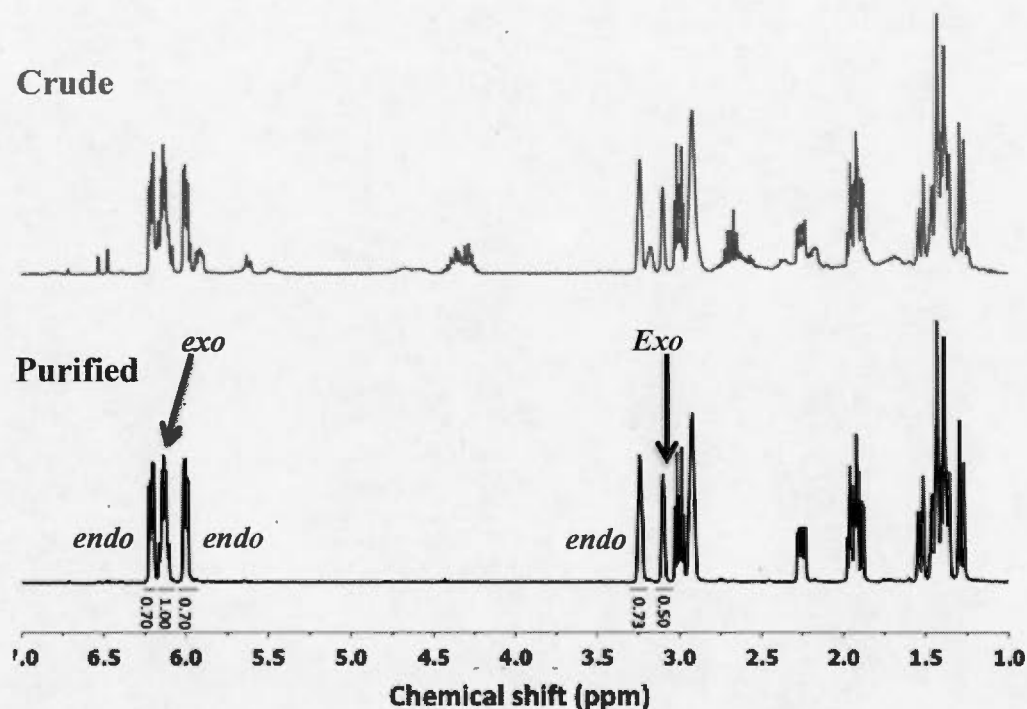


Figure B.3 ^1H NMR spectrum of NBE(CO_2H) in CDCl_3 before and after purification

Synthetic Procedures

Synthesis of PNBE(CO_2H), 1 In a 250ml round bottom flask equipped with a condenser and under a nitrogen flow, $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ (26mg, 71.06 μmol , 142.12 μmol of Pd, 1 eq) and NBE(CO_2H)(40% *exo*, 100g, 724.63 mmol, 5100 eq) were mixed and heated at 60°C until the full solubilization of the $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2$ yellow crystals. Then, AgSbF_6 (60 mg, 174.61 μmol 1.23 eq) were added under vigorous stirring at 60°C . The reaction was kept for 5 days at 60°C . At the end of the reaction the flask contained a cracked solid. This solid was collected and broken with a spatula to form a small powder which was then transferred into a 500ml round flask. Ethyl acetate (250 mL) was added and the slurry was vigorously stirred for 1 hour. The

solution was vacuum-filtered in order to separate the solid from the solution. The solid was washed with ethyl acetate three more times to obtain PNBE(CO₂H). The polymer was dried at 50°C under vacuum overnight. Yield (46g, 46%).

Monomer recovery The liquid solution recovered after the filtration was concentrated on the rotoevaporator to remove ethyl acetate. NBE(CO₂H) was collected to be used again. Yield (44g, 81%)

Synthesis of polymer 2 Polymer **1** (1 g, 7.2 mmol of COOH groups) and diethanol amine (0.78 g, 7.4 mmol) were mixed in 10 g of water at room temperature. After a few minutes, a transparent solution is obtained. Lower amounts of diethanol amine could be used (as little as 33 mol % relative to COOH groups), but in this case dissolution of the polymer required slight heating. Notably, during cross-linking, one diethanol amine theoretically reacts with three COOH groups (via amide and ester formation), therefore, cross-linking could occur with as little as 33 mol % of diethanol amine. The polymer solution was used as is for thermoset and fiber preparations. For the preparation of dry powder forms of **2** (for analysis purpose, eg): polymer **1** was mixed with a small excess of diethanol amine in dioxane at 100 °C, and dioxane was then removed by rotary evaporation. The powder was washed four times with acetone and dried in vacuum overnight.

Synthesis of polymer 3 In a 250 mL round bottom flask, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0) (76 mg, 0.166 mmol, 1 eq), AgSbF₆ (68.2 mg, 0.198 mmol, 1.19 eq) and triphenylphosphine (43.5 mg, 0.166 mmol, 1 eq) were solubilized in 100g of toluene at 70 °C. Then, 5-vinyl-2-norbornene (100 g, 832 mmol, 5000 eq) were added under vigorous stirring and heated at 70 °C for 72 h. A black viscous solution was obtained. The polymer was precipitated with 600 mL of methanol and washed 3 times with methanol. Then the grey powder was filtered and dried under vacuum at room temperature overnight. Yield: 85 g of polymer (85%).

Table B.1 Characteristics of the polymer **3** for different catalyst loadings

<i>Exp</i>	<i>Cat loading (mol %)</i>	<i>Yield (%mol)</i>	<i>Mn (g/mol)</i>	<i>PDI</i>
<i>A</i>	<i>0.02</i>	<i>85</i>	<i>12 000</i>	<i>2.2</i>
<i>B</i>	<i>0.01</i>	<i>45</i>	<i>13 000</i>	<i>2.0</i>

Synthesis of polymer 4

Procedure A In a 500 mL round-bottom flask, polymer **3** (15g, 0.10mol, 1eq) were solubilized in 120mL of dichloromethane. Then successively acetic acid (4.7g, 0.08mol, 0.8eq), formic acid (28g, 0.61mol, 6.1 eq) and H₂O₂ (30% v:v in water) (74g, 0.65mol, 6.5eq) were added under vigorous stirring and stirred for 24h. During the addition the temperature was kept at 0°C by cooling with an external ice/water bath. During the reaction the solution turned white and a white supernatant foam was formed. At the end of the reaction, the solution was precipitated into acetone under vigorous stirring and then rapidly filtered over a filter paper. The solid was collected and washed twice with acetone. Then the white thin powder was dried under vacuum at room temperature for 18 hours. Yield: (85%).

Procedure B In a 50 mL round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a condenser, 1 g (6.7 mmol) of polymer **3** and 33mg (0.13 mmol, 2 mol%) of MTO (methyltrioxorhenium(VII)) were dissolved in 10 mL CH₂Cl₂. To this solution were added dropwise 64 µL (0.8 mmol, 12 mol%) of pyridine followed by 4.1 mL (75 mmol; 6eq) of 30% aq H₂O₂. During the addition the temperature was kept at 15°C by cooling with an external cold water bath. The mixture was stirred at room

temperature for 42h. Then, the polymer was precipitated in acetone (100 mL) and washed 3 times with acetone. The polymer was finally dried under vacuum overnight at room temperature leading to the formation of polymer **4** as a fine white powder (75% yield).

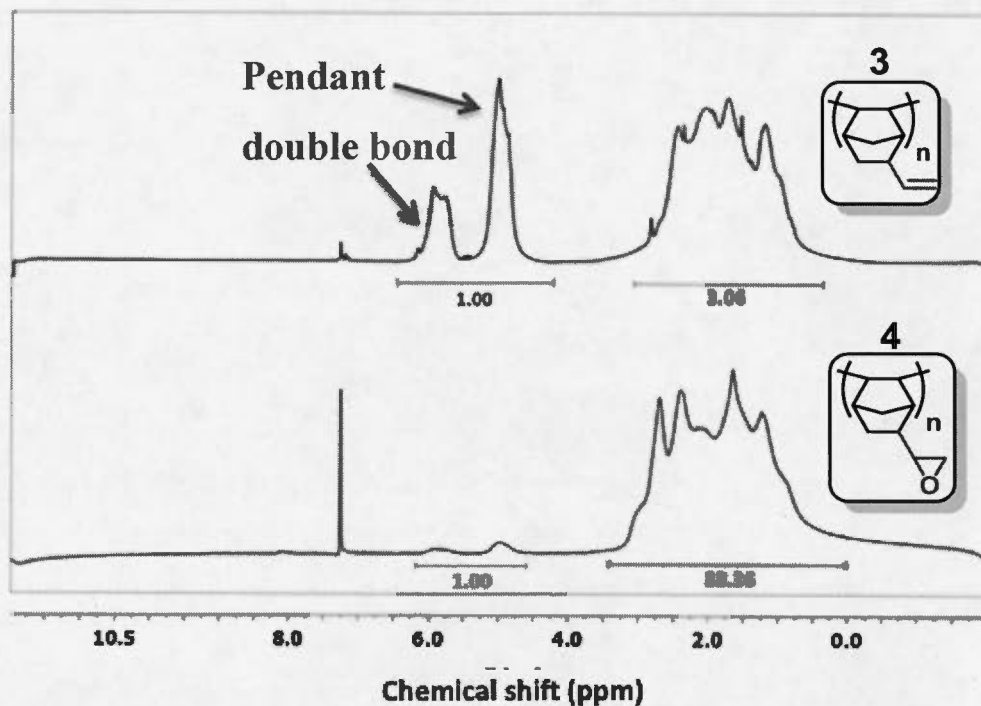


Figure B.4 Top: ^1H NMR spectrum of **3** (expt A, table B1) solubilized in CDCl_3 ; bottom: ^1H NMR spectrum of **4** obtained by epoxidation of **3** (expt A) solubilized in CDCl_3 . By integration, 95.3% of the double bonds are epoxidized.

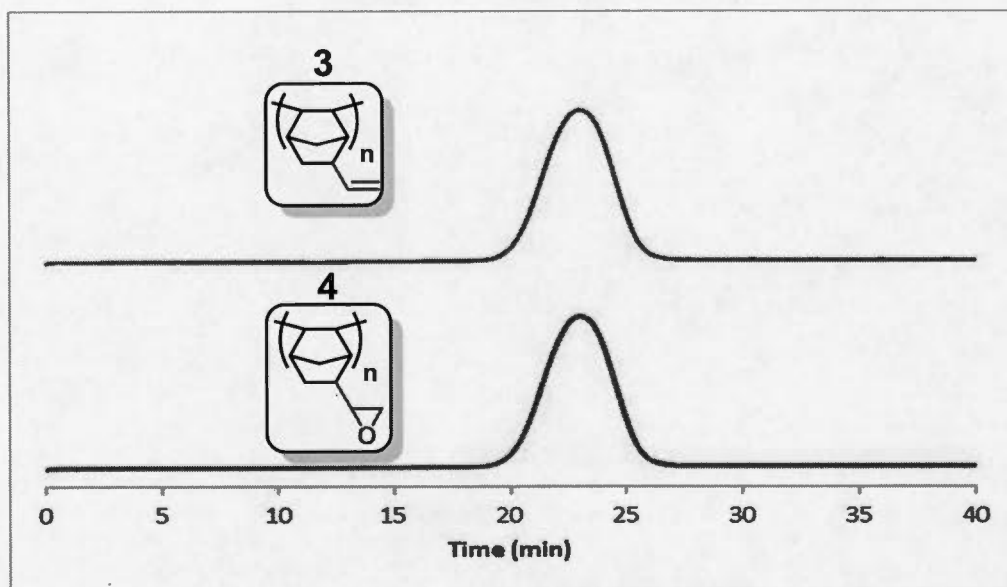


Figure B.5 Top: GPC chromatogram of **3** (expt A, table B1); bottom: GPC of chromatogram of **4** obtained by epoxidation of **3** (expt A). Note the absence of low or high molecular weight shoulder indicative of the absence of modification of the polymer backbone.

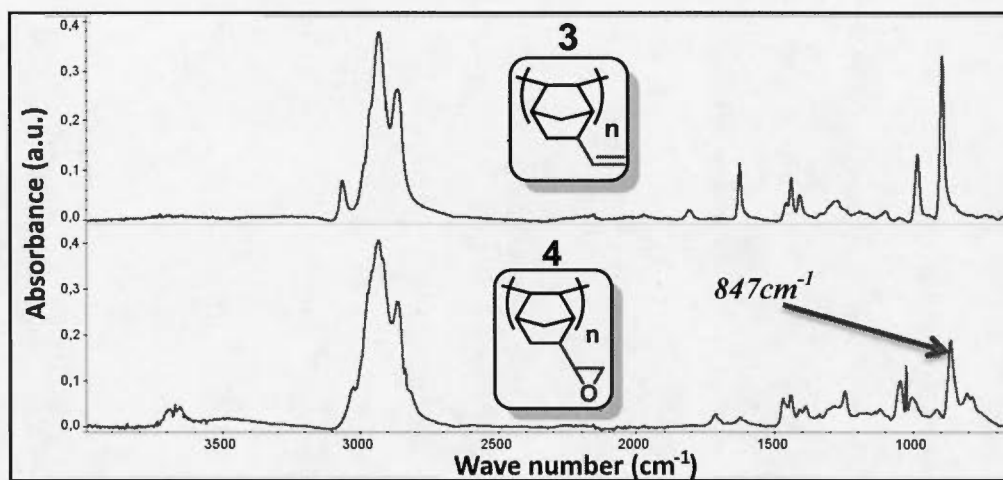


Figure B.6 Top: FTIR(ATR) spectrum of **3** (expt A, table B1); bottom: FTIR(ATR) spectrum of **4** obtained by epoxidation of **3** (expt A). Note the characteristic peak for the epoxide at 846 cm⁻¹.

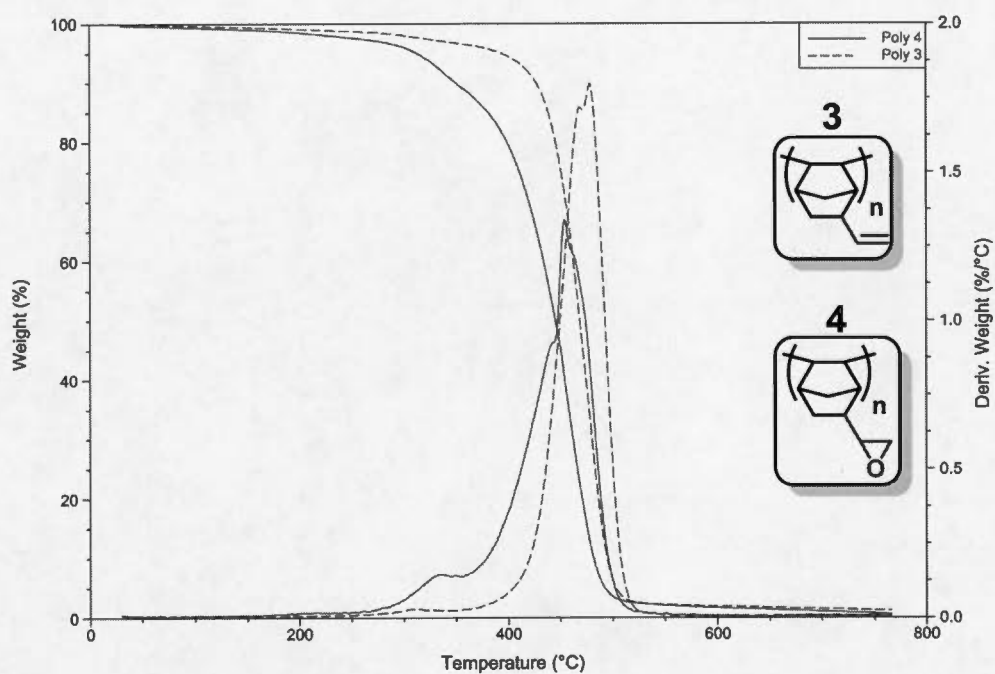


Figure B.7 Top: Thermogram (TGA) of **3** (expt A, table B1); bottom: thermogram of **4** obtained by epoxidation of **3** (expt A).

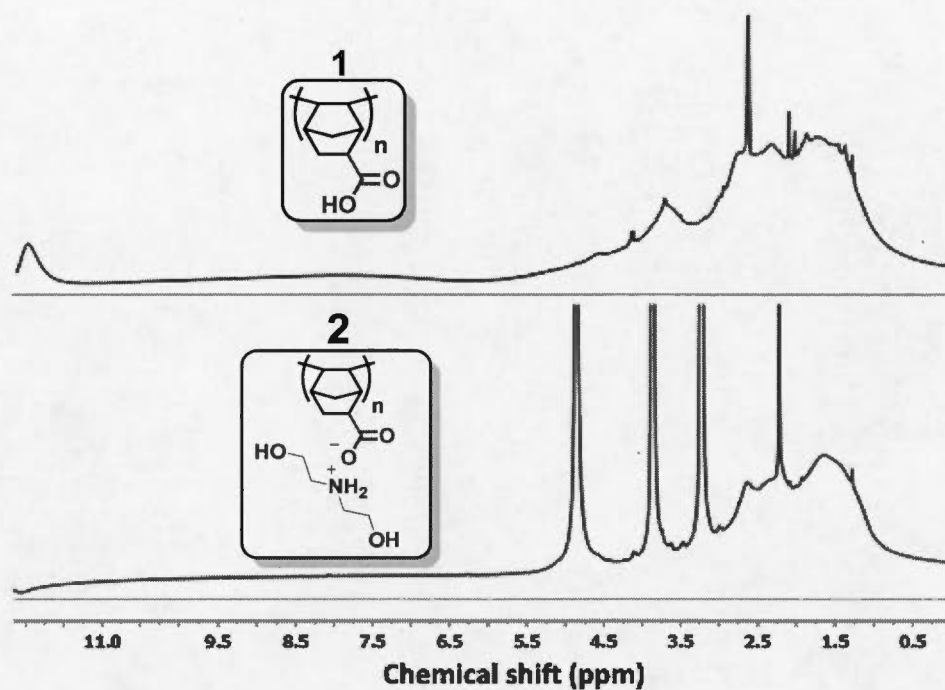


Figure B.8 Top: ^1H NMR spectrum of polyNBE(CO₂H), **1**, dissolved in DMSO-d₆; bottom: ^1H NMR spectrum of polymer **2** in D₂O.

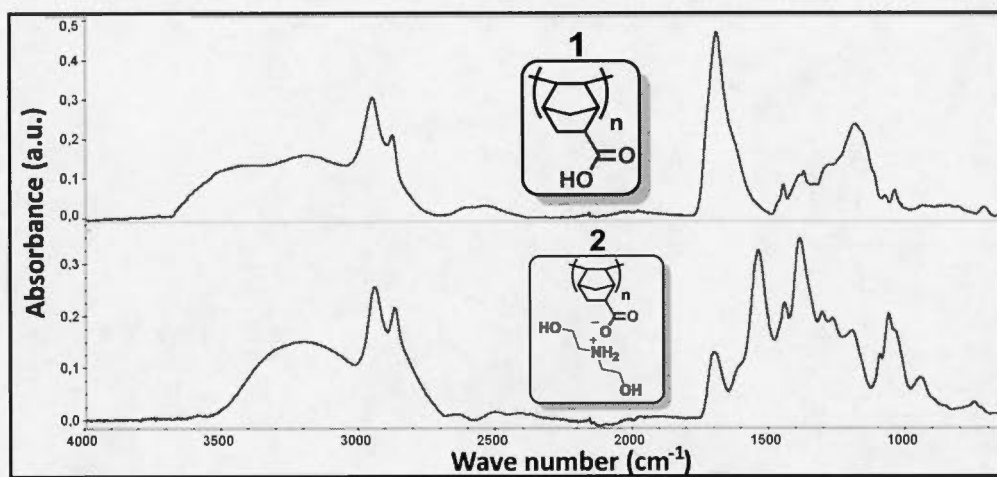


Figure B.9 Top: FTIR(ATR) spectrum of **1**; bottom: FTIR(ATR) spectrum of **2**.

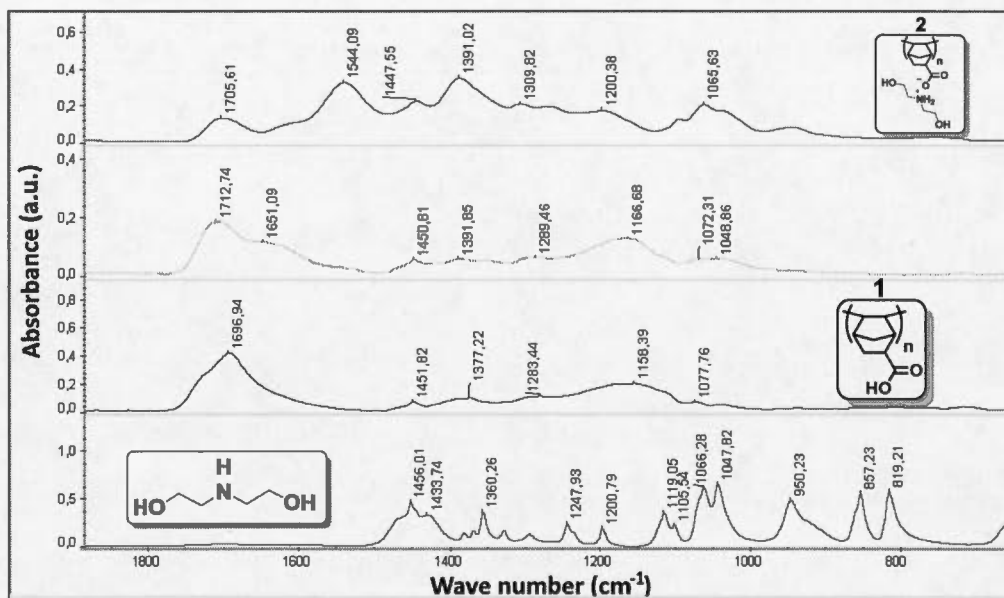


Figure B.10 Zoom of the FTIR spectra of (from top to bottom): **2**, **2** heated at 200 °C for 30 minutes, **1**, diethanol amine.

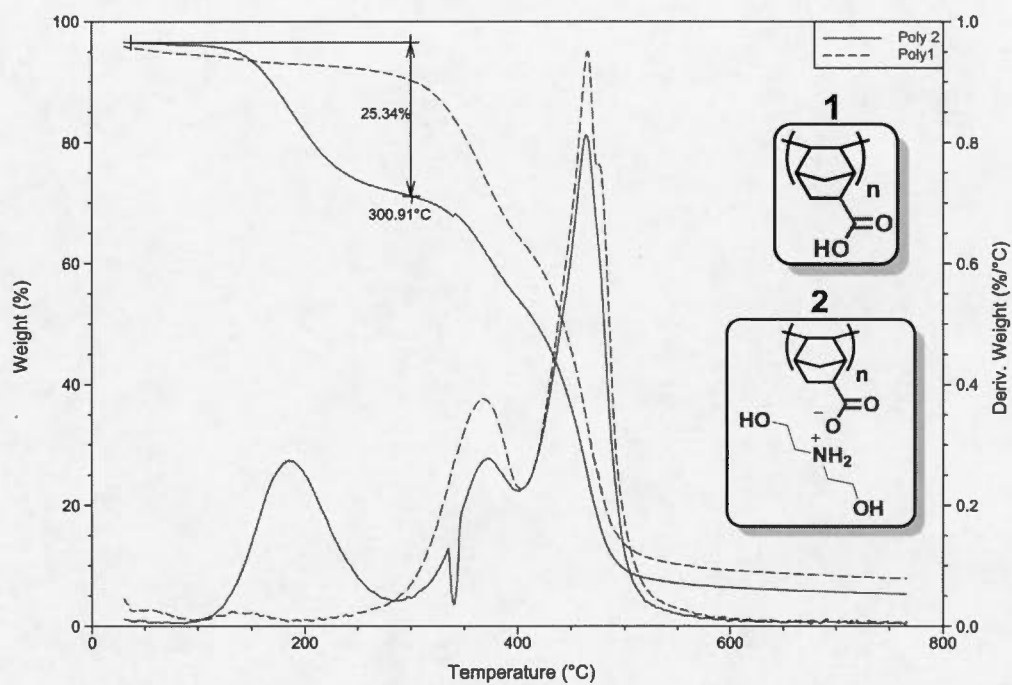


Figure B.11 TGA thermogram of 1 (dashed curve) and 2 (plain curve).

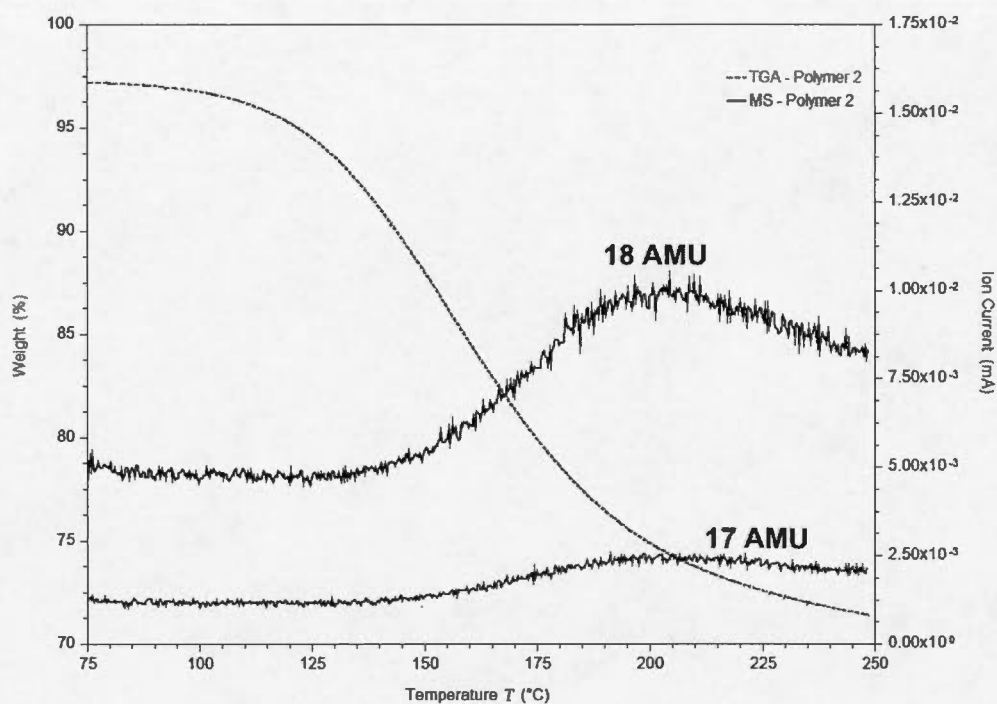


Figure B.12 Thermogram and analysis MS peaks for the volatile compounds of polymer 2. The main fragment detected in MS is a $m/z = 18$ (water).

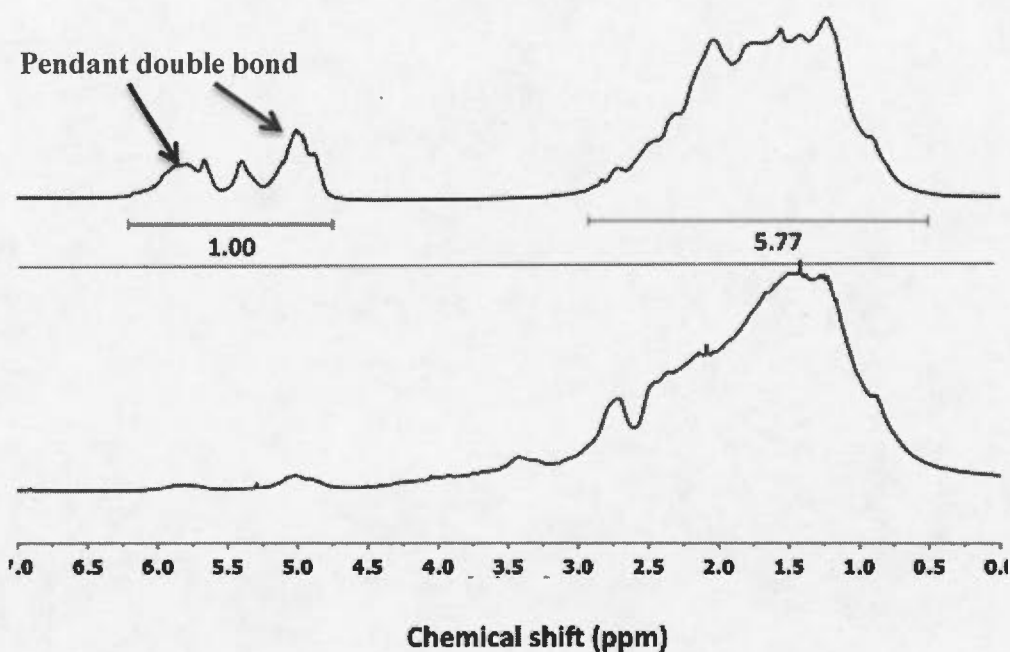


Figure B.13 Top: ^1H NMR (in CDCl_3) of polymer 3 obtained with $[\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)]_2/\text{AgSbF}_6$ (monomer / catalyst = 1600 / 1, solvent = nitromethane, $T = 90^\circ\text{C}$ 2 hours, yield = 72%). Bottom: ^1H NMR (CDCl_3) of the same polymer epoxidized. Note the low integral value for the pendant double bonds (compared to Figure B4).

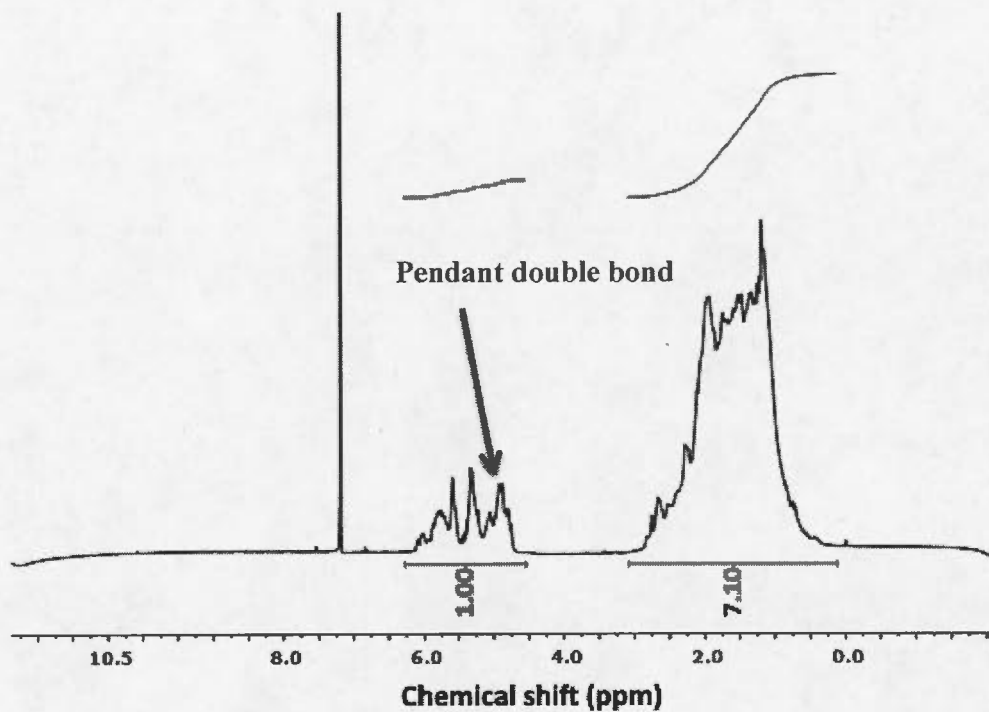


Figure B.14 ^1H NMR spectrum (in CDCl_3) of polymer **3** obtained with $\text{NiCl}_2/\text{AgSbF}_6$ (monomer / catalyst = 750 / 1, solvent = chlorobenzene / nitromethane, $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ 10 hours, yield = 60%). Note the low integral value for the pendant double bonds (compared to Figure B4).

Copolymerization of NBE(CO₂H) and NBE(vinyl)

In a vial, NBE(CO₂H) (10 g, 0.072 mol, 220 eq) and NBE(vinyl) (10 g, 0.083 mol, 251 eq) were mixed to form an homogenous liquid monomer solution. In a round bottom flask [PdCl(C₃H₅)]₂ (60 mg, 0.33 mmol Pd, 1 eq) and AgSbF₆ (138 mg, 0.40 mmol, 1.2 eq) were dissolved in 15 mL of nitromethane. Then the monomer solution was poured into the catalytic solution and the mixture was heated at 50°C for 2 hours leading to the formation of a solid. THF was added in order to decrease the viscosity and the solution was precipitated and washed with MeOH. Yield : 14g (70%). Lower catalyst loadings (monomer/catalyst = 1600) can be used with a slight yield decrease (60%) using a reaction temperature of 80 °C.

Copolymerization of NBE(CO₂H) and NBE

In a vial, NBE(CO₂H) (10 g, 0.072 mol, 1250 eq) and NBE (6.7 g, 0.072 mol, 1250 eq) were mixed to form an homogenous liquid monomer solution. In a round bottom flask [PdCl(C₃H₅)]₂ (10.5 mg, 0.057 mmol Pd, 1 eq) and AgSbF₆ (138 mg, 0.070 mmol, 1.2 eq) were dissolved in 30 mL of chlorobenzene. Then the monomer solution was poured into the catalytic solution and the mixture was heated at 70°C for 24 hours leading to the formation of a solid. THF was added in order to decrease the viscosity and the solution was precipitated and washed with MeOH. Yield : 14g (82%).

Copolymerization of NBE(vinyl) and NBE

In a vial, NBE (4g, 0.042 mol, 760 eq) and NBE(vinyl) (5 g, 0.041 mol, 760 eq) were mixed to form an homogenous liquid monomer solution. In a round bottom flask [PdCl(C₃H₅)]₂ (10 mg, 0.055 mmol Pd, 1 eq) and 25mg of AgSbF₆ (25mg, 0.070 mmol, 1.3 eq) were solubilized in 20 mL of chlorobenzene until complete dissolution. Then the monomer solution was poured into the catalytic solution and the mixture was heated at 60°C for 12h leading to a viscous solution. The solution was precipitated and washed with MeOH. Yield : 7g (78%).

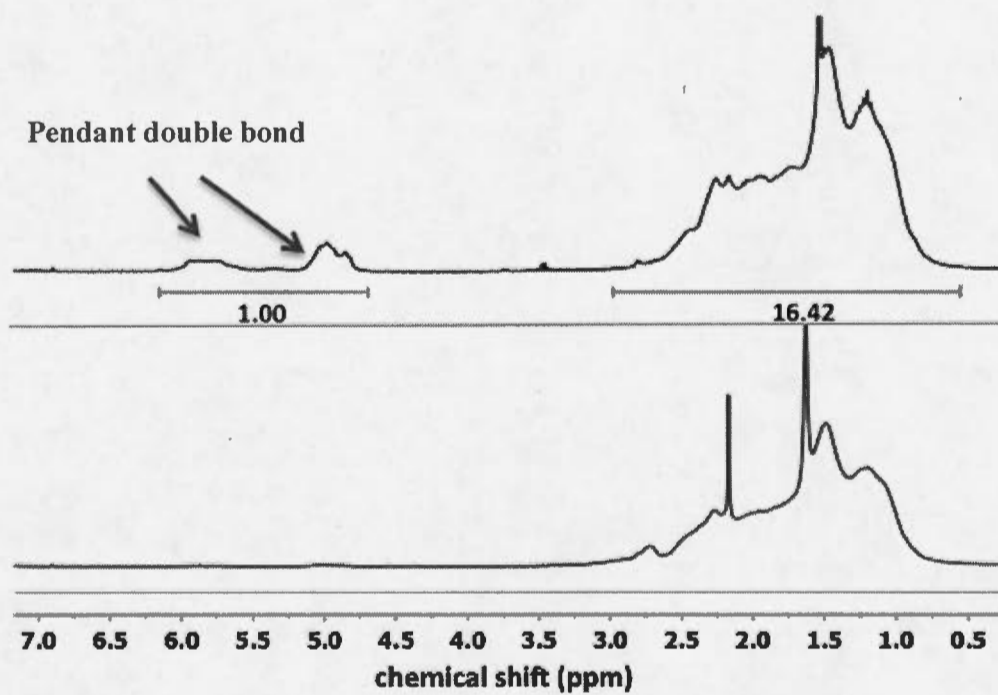


Figure B.15 Top: ^1H NMR spectrum (in CDCl_3) of a copolymer NBE(vinyl)/NBE
Bottom: ^1H NMR (CDCl_3) of the same polymer epoxidized.

Preparation and characterization of the thermosets

Sample preparation

The thermosets were prepared in either a clean silicon mold which was 2 inches in length, 1 inch in width and 0.4 inches in height or an aluminum mold depicted in Figure B1. The polymer and 90% of the volume of the solvent (N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) or dimethylformamide (DMF)) were mixed together until a homogeneous solution was obtained. Then, the solution was centrifuged (3500 rpm for 10 minutes) in order to remove traces of the Pd catalyst. In some cases, the dissolution of the polymer required moderate heating, but once dissolved, the solution could be used at room temperature without polymer precipitation. Then, the other component (non polymeric cross-linker or epoxy monomer) and the catalyst, dissolved in the remaining 10% of solvent were added to the polymer solution. The solution was then mixed for 4 minutes with a vortex stirrer at room temperature. The solution was then immediately poured into the mold which was then placed into the oven preheated at 110°C. The curing procedure was as indicated in the Table B2 below.

Solvent-free preparation

Polymer 4 and the hardener (IPD) were manually mixed until to obtain a homogeneous viscous solution. The resulting solution was poured into the mold and heated at 70°C for 12 hours then at 150°C for 4 hours and post-cured at 190°C for 4 hours.

Note on the curing rate: A very slow curing process was deliberately chosen in order to prepare coatings which are free of defects (such as cracks or bubbles), as shown in Figure B1 and S2. Such procedure is necessary to ensure that mechanical measurements be reproducible. Visually acceptable coupons are nonetheless obtained at significantly faster curing rates such as 3 °C/min with 1 hr plateau at 80 °C and 1 hr plateau at 110 °C before reaching the final temperature (180 °C).

Table B.2 Preparation and composition of the thermosets (see note above on the curing rate and on the preparation of solvent-free thermosets).

Entry	Epoxy monomer	Solvent	Cross-linker	Catalyst	Curing	NMP uptake (%) ^a
1	GDE 5 0.4g	NMP 3.5g	Poly 1 1.1g	ZN 0.075g	20hr@110°C	-1.7
					2hr@150°C	
					20hr@190°C	
2	BDE 6 0.75g	NMP 7.2g	Poly 1 2.1g	ZN 0.15g	22hr@110°C	-0.6
					2.5hr@150°C	
					20hr@190°C	
3	Poly 4 1.68g	NMP 5g	3 0.14g	DMP-30 0.1g	12hr@110°C	1.2
					2hr@150°C	
					12hr@190°C	
4	Poly 4 1 g	NMP 2.33g	Glycerol 7 0.34g	DMP-30 0.065g	12hr@110°C	1.4
					2hr@150°C	
					12hr@190°C	
5	Poly 4 1.80g	DMF 6.6g	Sebacic acid 8 0.8g	BTH 6×10^{-3} g	4hr@100°C	-
					3hr@130°C	
					3hr@180°C	
6	Poly 4 2.1g	DMF 6g	IDA 9 0.65g	-	12hr@50°C	0
					5°C/30min	
					50-130°C 18hr@180°C	

Entry	Epoxy monomer	Solvent	Cross-linker	Catalyst	Curing	NMP uptake (%) ^a
7	Poly 4	DMF	IDA 9	-	12hr@50°C	
	4.8g	9.6g	3g		5°C/30min	0.5
					50-130°C	
					18hr@180°C	

a: uptake after 1 weeks of immersion in NMP; 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30), zinc nitrate hexahydrate (ZN), benzyl tetramethylammonium hydroxide (BTH)

Characterization of the thermosets

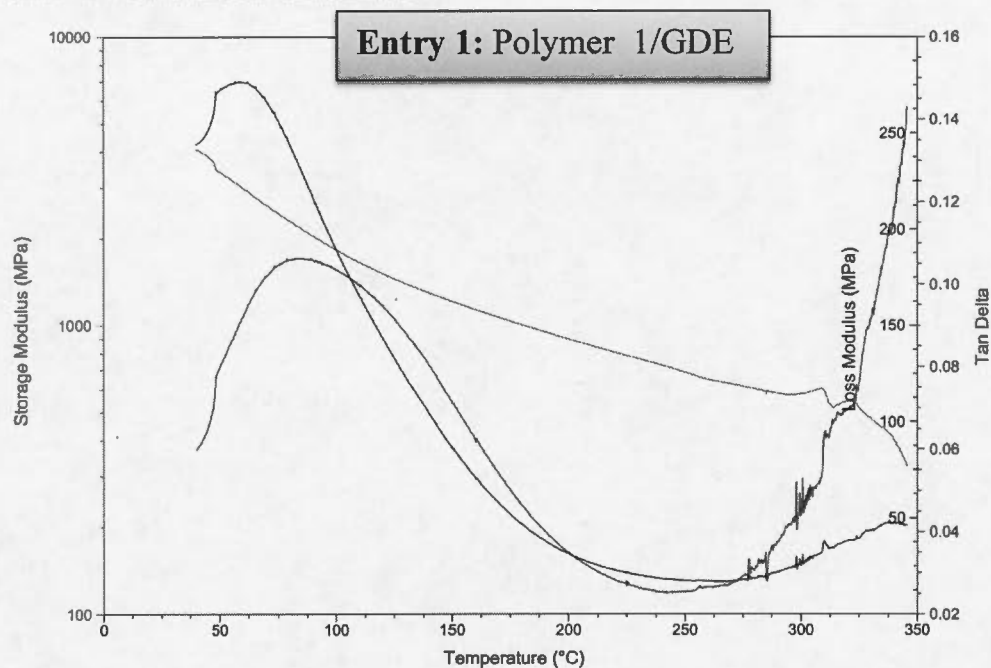


Figure B.16 DMTA analysis of sample 1 (Table B2): Polymer 1/ GDE (67/33 mol%). The $\tan \delta$ peak at 90 °C corresponds to a β relaxation.

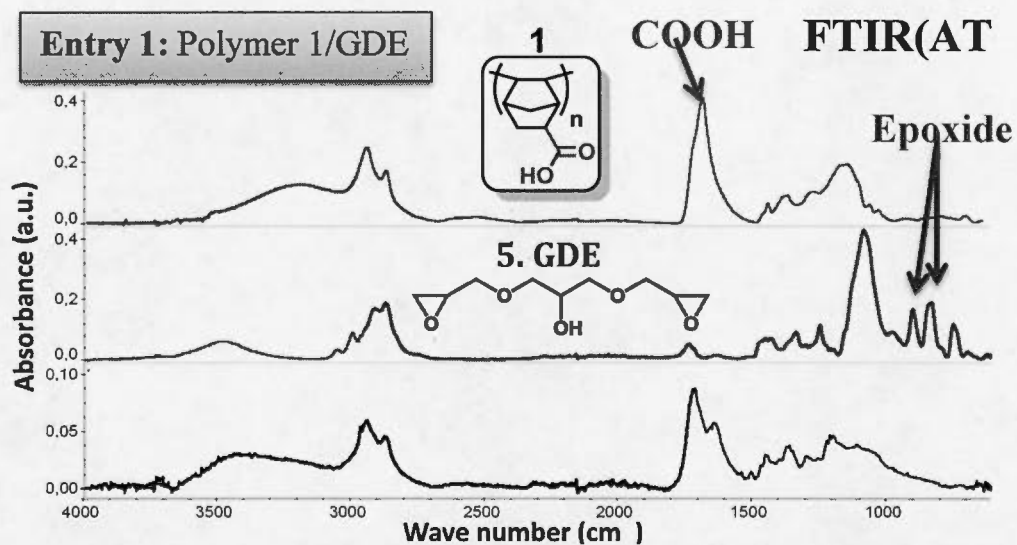


Figure B.17 FTIR spectra of top: polymer 1, middle: GDE, bottom: thermoset sample 1 (Table B2): Polymer 1/ GDE (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.

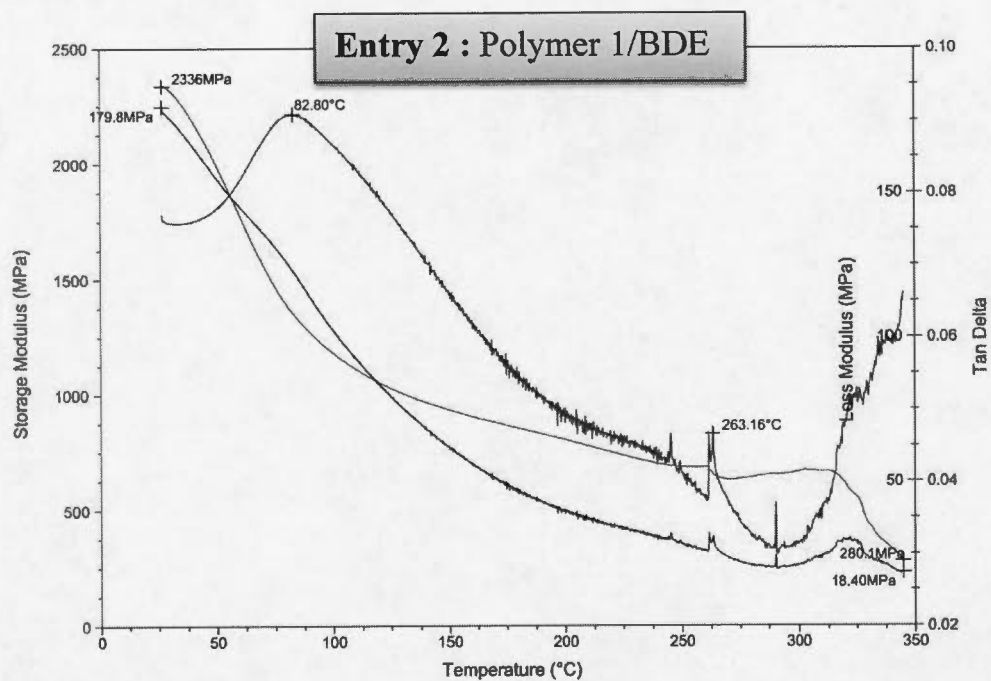


Figure B.18 DMTA analysis of sample 2 (Table B2): Polymer 1/ BDE (67/33 mol%). The $\tan \delta$ peak at 82 °C corresponds to a β relaxation.

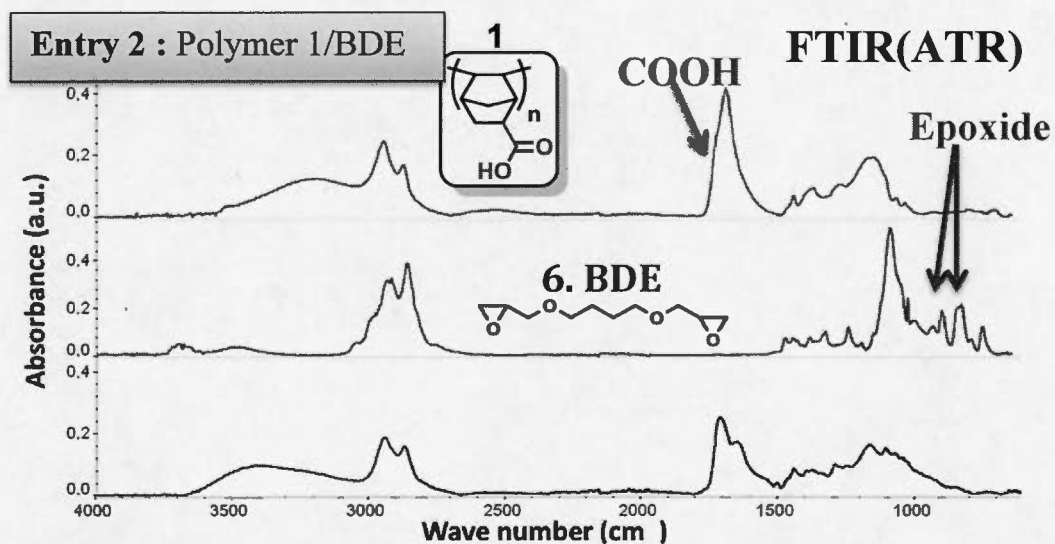


Figure B.19 FTIR spectra of top: polymer 1, middle: GDE, bottom: thermoset sample 2 (Table B2): Polymer 1/ BDE (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.

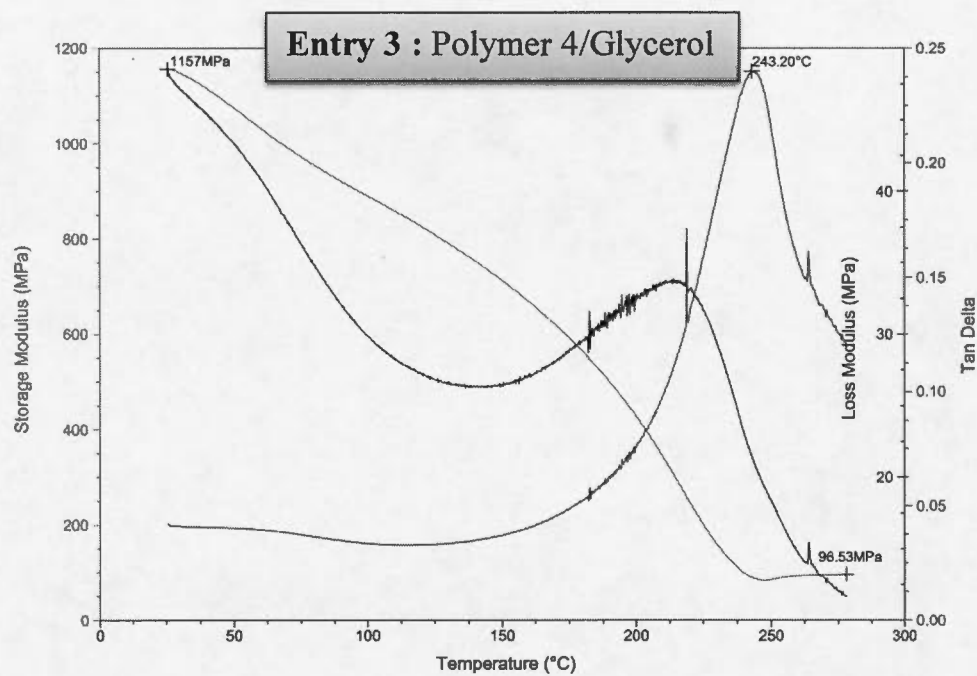


Figure B.20 DMTA analysis of sample **3** (Table B2): Polymer **4** / glycerol (80/20)

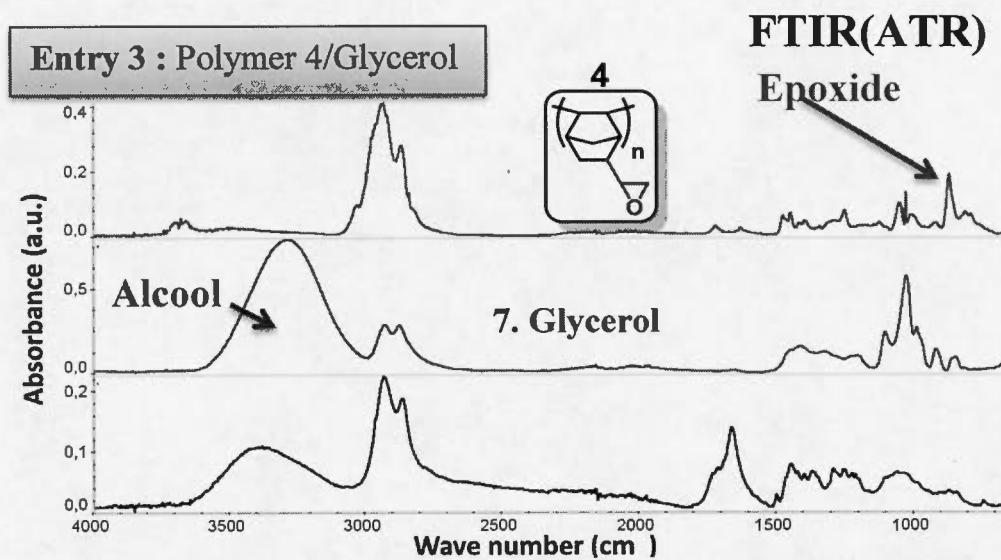


Figure B.21 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: glycerol, bottom: thermoset sample 3 (Table B2): Polymer 4/ glycerol (80/20 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.

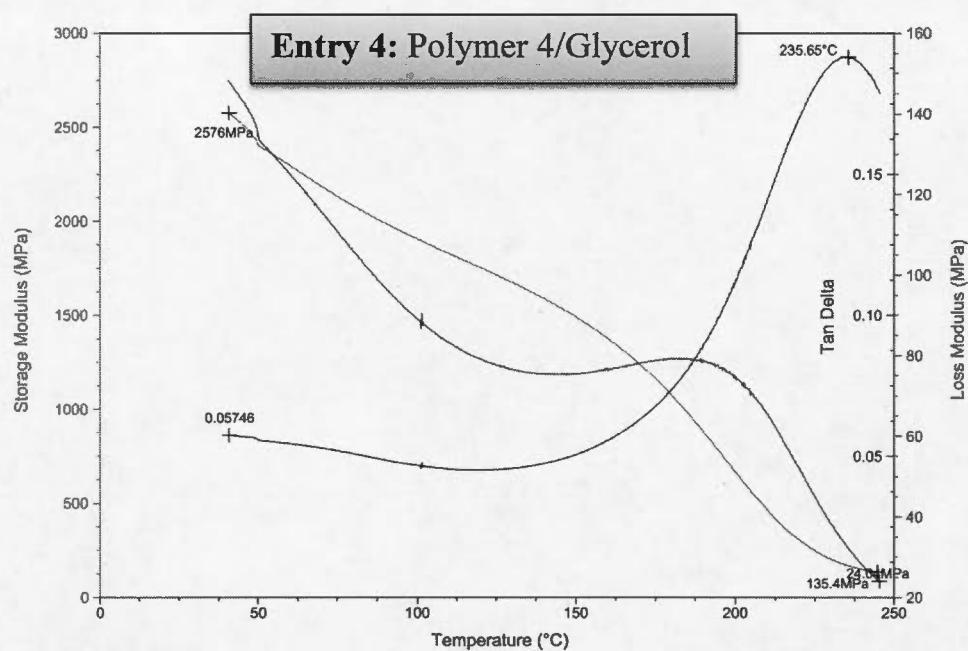


Figure B.22 DMTA analysis of sample 3 (Table B2): Polymer 4 / glycerol (50/50)

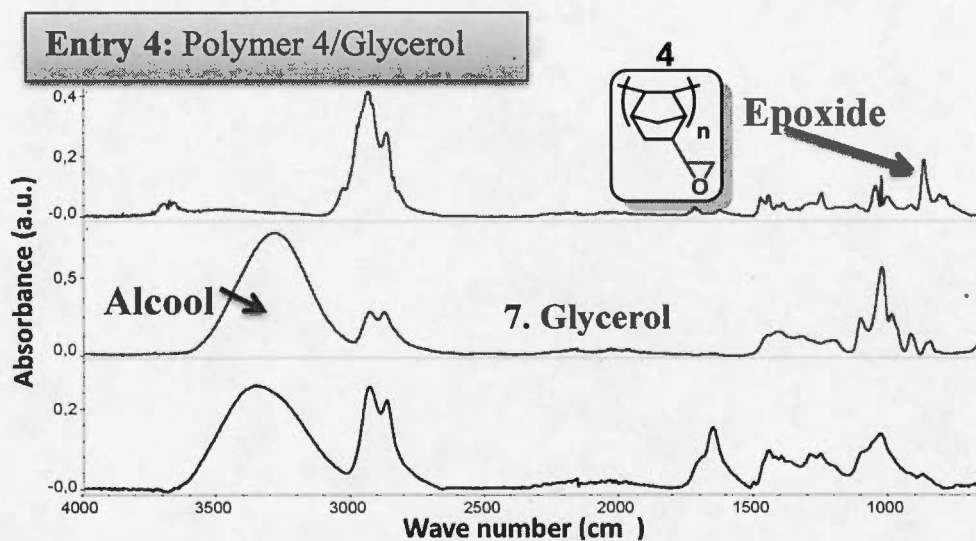


Figure B.23 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: glycerol, bottom: thermoset sample 4 (Table B2): Polymer 4/ glycerol (50/50 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.

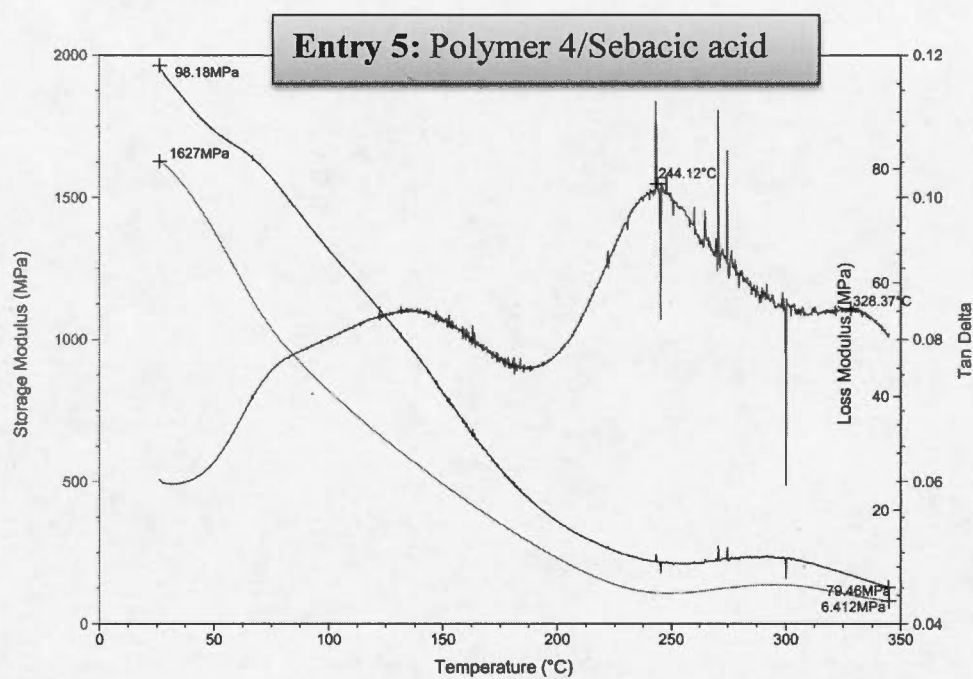


Figure B.24 DMTA analysis of sample 5 (Table B2): Polymer 4 / sebacic acid (67/33)

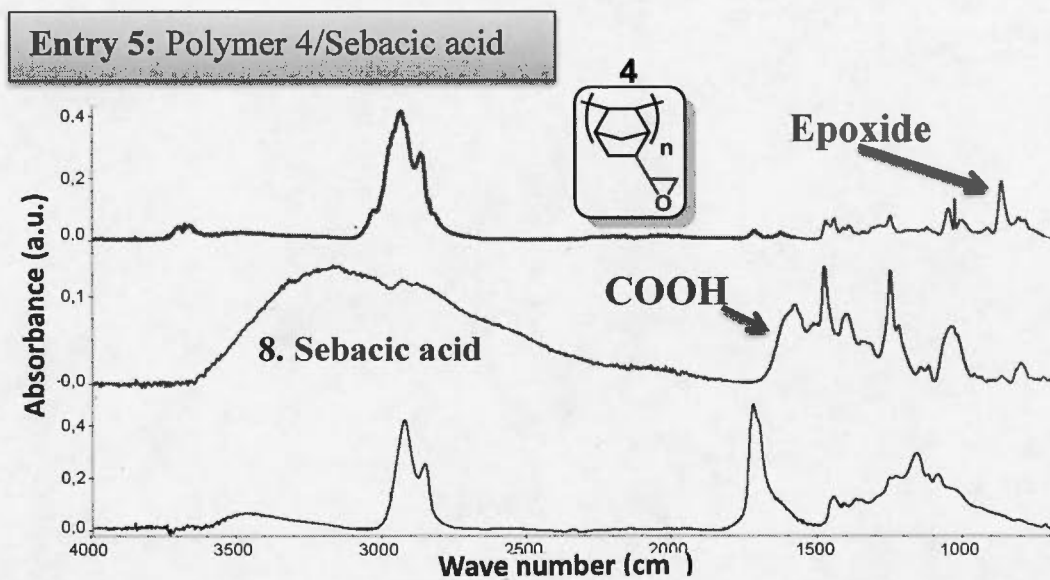


Figure B.25 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: sebacic acid, bottom: thermoset sample 5 (Table B2): Polymer 4/ sebacic acid (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.

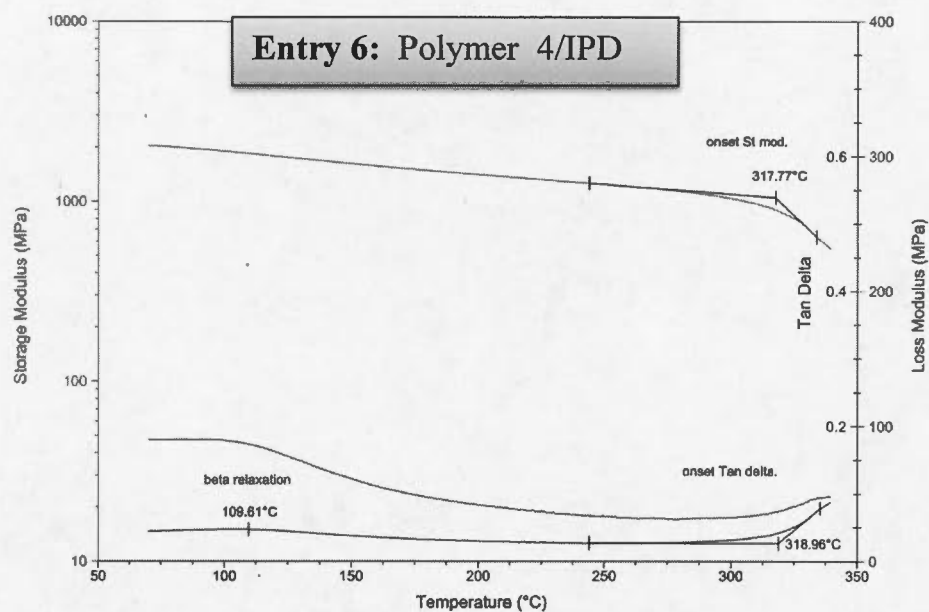


Figure B.26 DMTA analysis of sample 6 (Table B2): Polymer 4 / isophorone diamine, IPD (67/33)

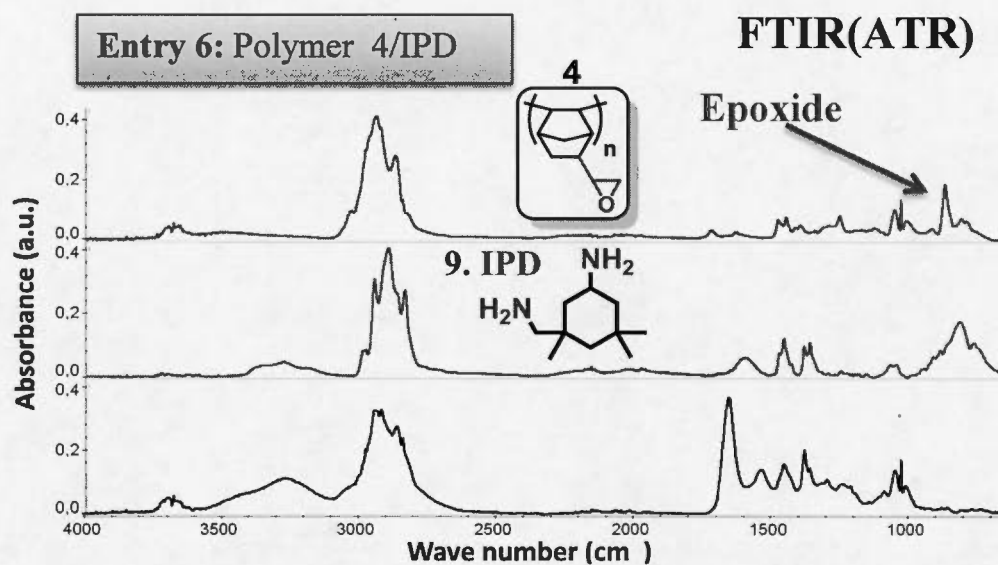


Figure B.27 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: isophorone diamine, bottom: thermoset sample 6 (Table B2): Polymer 4/ isophorone diamine (67/33 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.

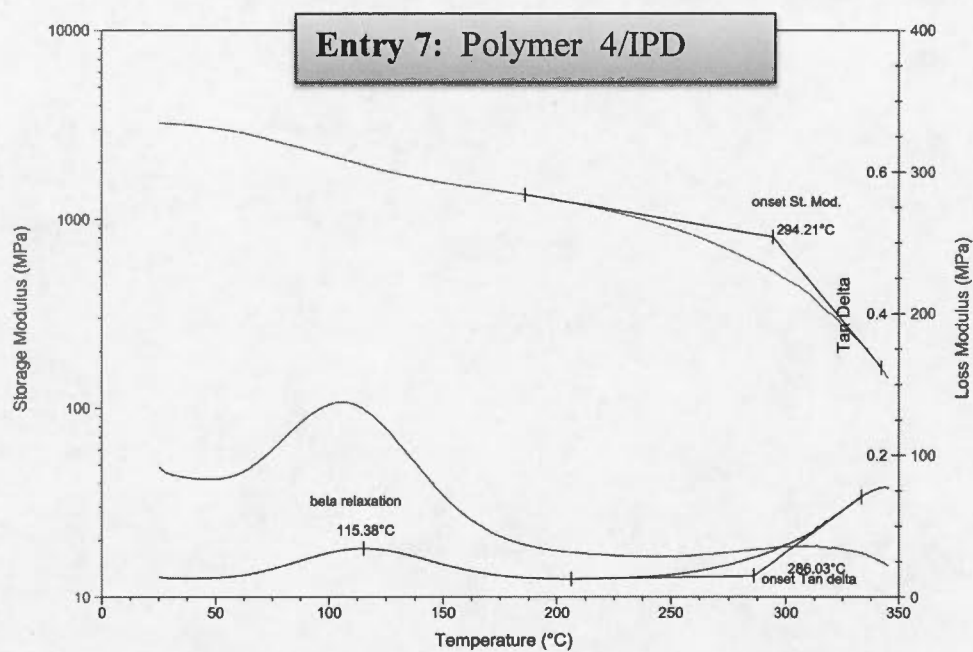


Figure B.28 DMTA analysis of sample 6 (Table B2): Polymer 4 / isophorone diamine, IPD (50/50)

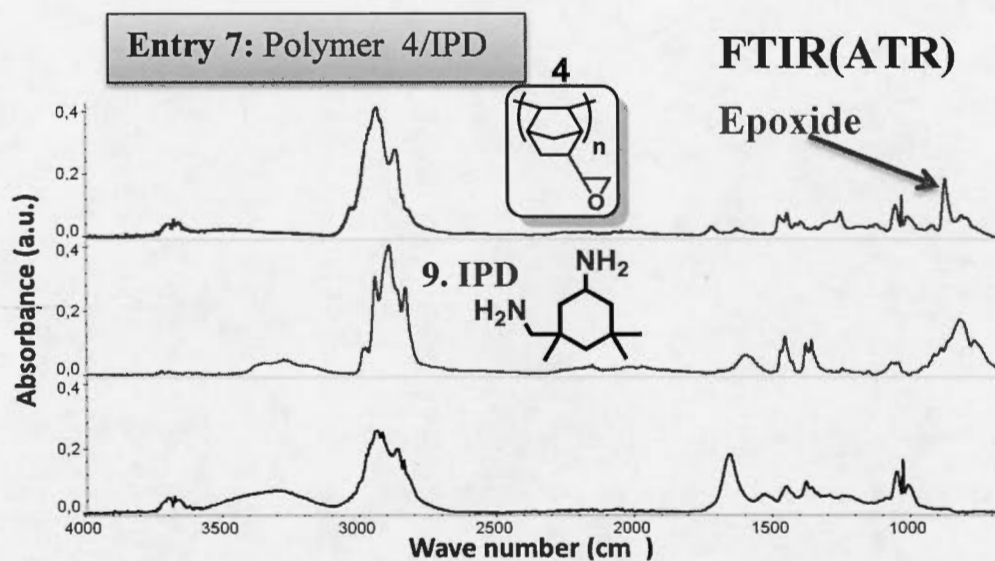


Figure B.29 FTIR spectra of top: polymer 4, middle: isophorone diamine, bottom: thermoset sample 7 (Table B2): Polymer 4/ isophorone diamine (50/50 mol%). Note the disappearance of the epoxide band.

Table B.3 Tensile test analysis of the thermosets corresponding to entry 6 and 7 in Table B2. For each entry, the results are the average values of 4 dogbones.

Entry	Young's Modulus (Gpa)	Tensile Strength, (Mpa)	Elongation at break (%)
6	2.83 ± 0.18	28.72 ± 7.24	1.15 ± 0.32
7	3.21 ± 0.12	35.08 ± 1.52	1.45 ± 0.21

Entry 6

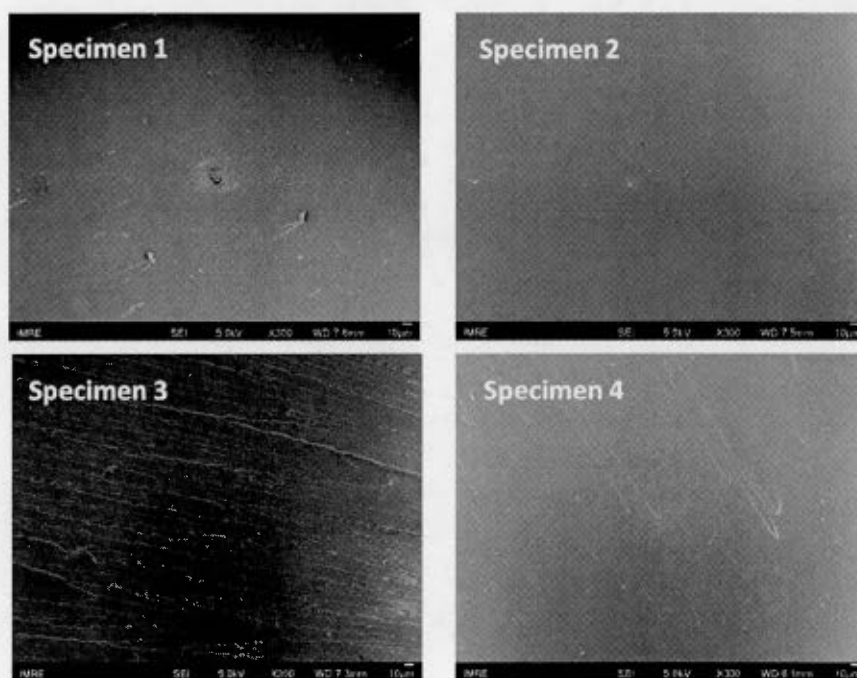


Figure B.30 SEM pictures of the cross section of tensile failure for the 4 specimens obtained according to entry 6. The surface is very flat, with a clear crack line in the direction of crack propagation, which indicates brittle fracture characteristics.

Entry 7

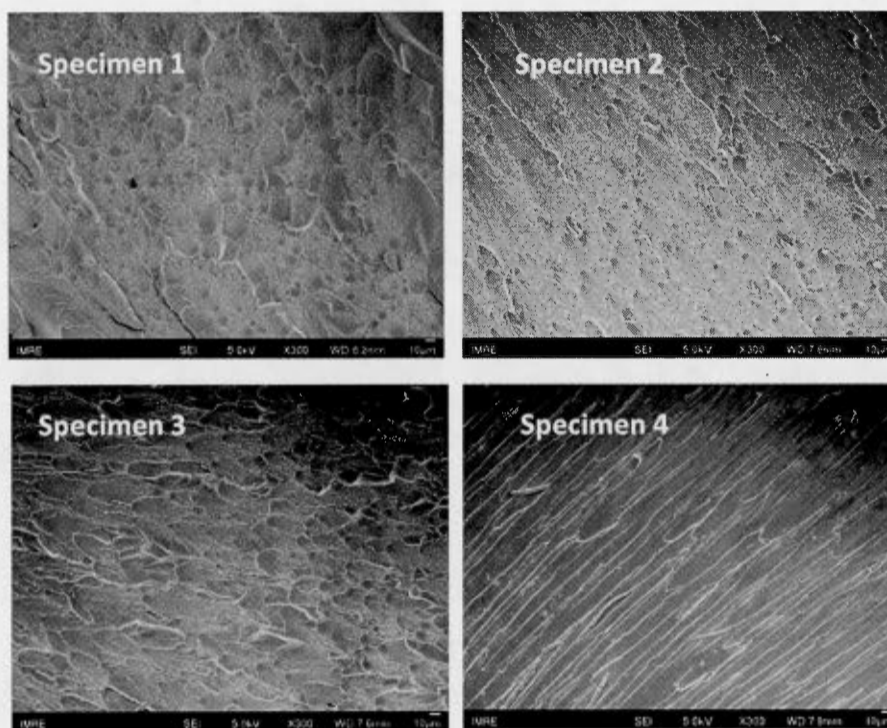


Figure B.31 SEM pictures of the cross section of tensile failure for the 4 specimens obtained according to entry 7. The surface is very rough, with more than one crack propagation directions. Ribbons and fracture steps divert to different directions that disperse stress and increase resistance in crack propagation, which indicates ductile fracture characteristics.

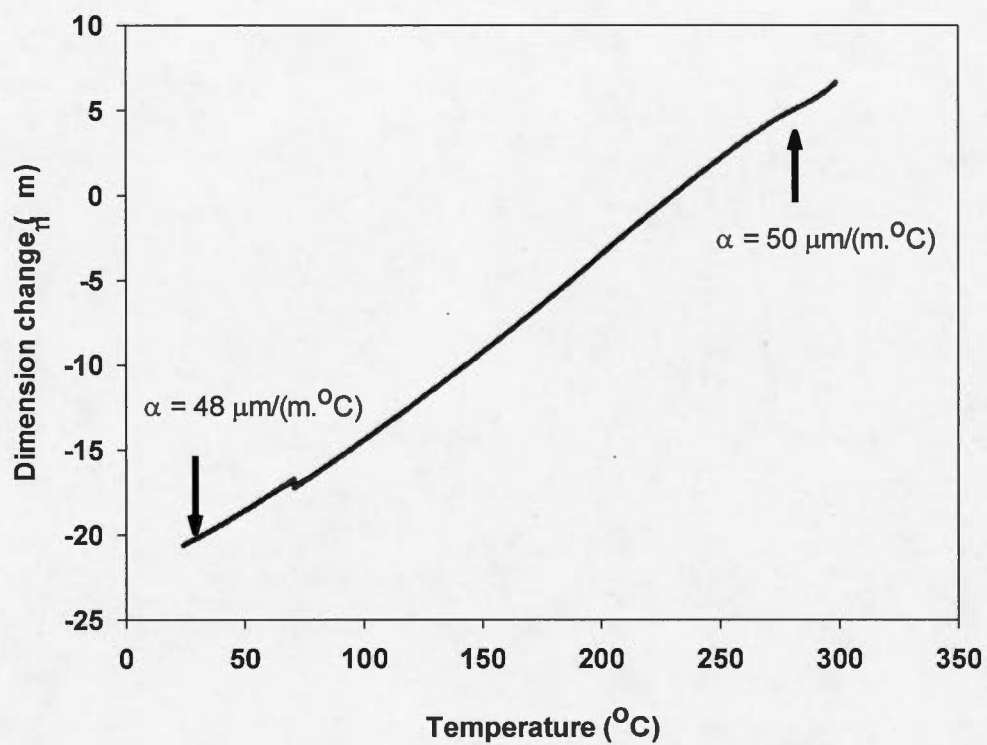


Figure B.32 TMA analysis of sample 6 (Table B2): Polymer 4 / isophorone diamine, IPD (67/33)

Table B.4 Reinforcement of bio-based epoxy with polymer **4** and influence on the mechanical properties.

Monomer 1 Polymer 4 (%weight)	Monomer 2 TPTE (%weight)	Cross-linker IPD (%weight)	Monomer 1&2 Vs Cross-linker (% mol)	Tg by DMTA (°C)	Storage modulus @50°C (MPa)
0	82.6	17.4	80	< 20	9
8.3	75	16.7	80	63	2085

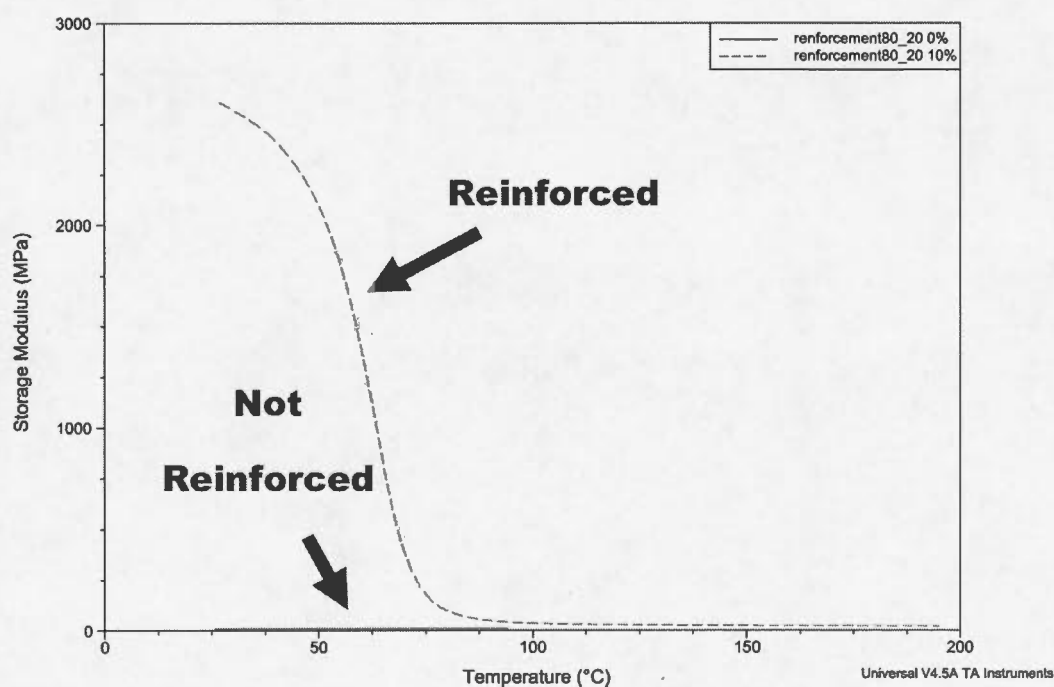


Figure B.33 DMTA traces of a bio-based epoxy containing or not polymer **4** as reinforcement. The amounts of each epoxy constituent can be found in Table B4.

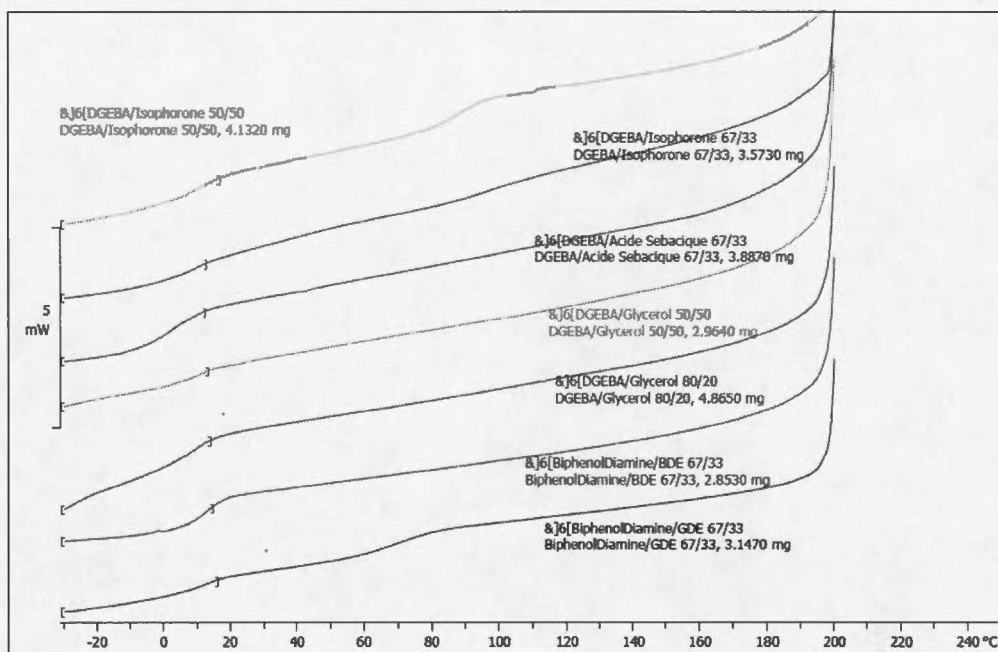


Figure B.34 DSC traces of thermosets (control experiments). From top to bottom: diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/9 (50/50); DGEBA/9 (67/33), DGEBA/8 (67/33); DGEBA/7 (50/50); DGEBA/7 (80/20); 4-[1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl]phenylamine (bisphenol A diamine, BPAD) /5 (67/33); BPAD/6 (67/33).

Fiber preparation and characterization

Electrospinning of polymer 1 (experiment 1) In a flask, 1.8g of polymer 1 was dissolved in 2.7 g of DMF. The resulting solution was introduced in a glass syringe equipped with a 0.41 mm diameter flat-needle. A 20 kV positive voltage was applied to the needle tip using a CZE 1000R high-voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics) while a 2kV negative potential (Power Designs) was imposed on two parallel metallic rods to collect the electrospunfibers. The distance between the needle tip and the collector was 5cm. The speed of injection was 0.001mL/min.

Electrospinning of polymer 4 (experiment 2) In a flask, 1.8 g of polymer 4 was dissolved in 2.7 g of DMF. The resulting solution was introduced in a glass syringe equipped with a 0.41mm diameter flat-needle. A 22 kV positive voltage was applied to the needle tip using a CZE 1000R high-voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics) while a 2kV negative potential (Power Designs) was imposed on two parallel metallic rods to collect the electrospunfibers. The distance between the needle tip and the collector was 5cm. The speed of injection was 0.2mL/min.

Coelectrospinning of polymer 4 with cross-linker 9 (experiment 3) In a flask, 1.2 g of polymer 4 was dissolved in 1.8 g of DMF. Immediately before electrospinning, at room temperature, 0.13 g of isophorone diamine, 9, were mixed to this polymer solution. The resulting solution was introduced in a glass syringe equipped with a 0.41mm diameter flat-needle. A 22 kV positive voltage was applied to the needle tip using a CZE 1000R high-voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics) while a 2kV negative potential (Power Designs) was imposed on two parallel metallic rods to collect the electrospunfibers. The distance between the needle tip and the collector was 5cm. The speed of injection was 0.1mL/min.

Coelectrospinning of polymer 4 with cross-linker 9 and CNT (experiment 4) In a flask, 1.2 g of polymer 4 was dissolved in 3.5 g of DMF. Immediately before electrospinning, Then 15 mg of CNTs were introduced into the solution. The suspension was immersed in an ice bath at 25°C using a Fisher Scientific sonic dismembrator model 500 manual (tip diameter 0.125in) and was sonicated at 30% amplitude during 15 minutes. The function of the bath was to avoid a large temperature increase during sonication. During sonication. Care was taken in order the sonicator tip not to touch the vial. Immediately before electrospinning, at room temperature, 0.16 g of isophorone diamine, 9, were mixed to this polymer solution. The resulting solution was introduced in a glass syringe equipped with a 0.41mm diameter flat-needle. A 22 kV positive voltage was applied to the needle tip using a CZE 1000R high-voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics) while a 2kV negative potential (Power Designs) was imposed on two parallel metallic rods to collect the electrospunfibers. The distance between the needle tip and the collector was 5cm. The speed of injection 0.2mL/min.

Electrospinning of polymer 4 (experiment 5) In a flask, Polymer 2 (1.5 g) was dissolved in 1.85g of water. The resulting solution was introduced in a glass syringe equipped with a 0.41mm diameter flat-needle. A 24 kV positive voltage was applied to the needle tip using a CZE 1000R high-voltage power supply (Spellman High Voltage Electronics) while a 2kV negative potential (Power Designs) was imposed on two parallel metallic rods to collect the electrospunfibers. The distance between the needle tip and the collector was 5cm. The speed of injection was 0.05 mL/min.

Characterization of the fibers Fibers were cured at temperatures ranging from 200°C to 400°C and analyzed after each curing step by FTIR(ATR) and by optical microscopy. The same fiber is visualized each time by optical microscopy. Representative samples were also analyzed by SEM. Fibers were also immersed in various solvents. For temperatures higher than 200°C, all the fibers became insoluble.

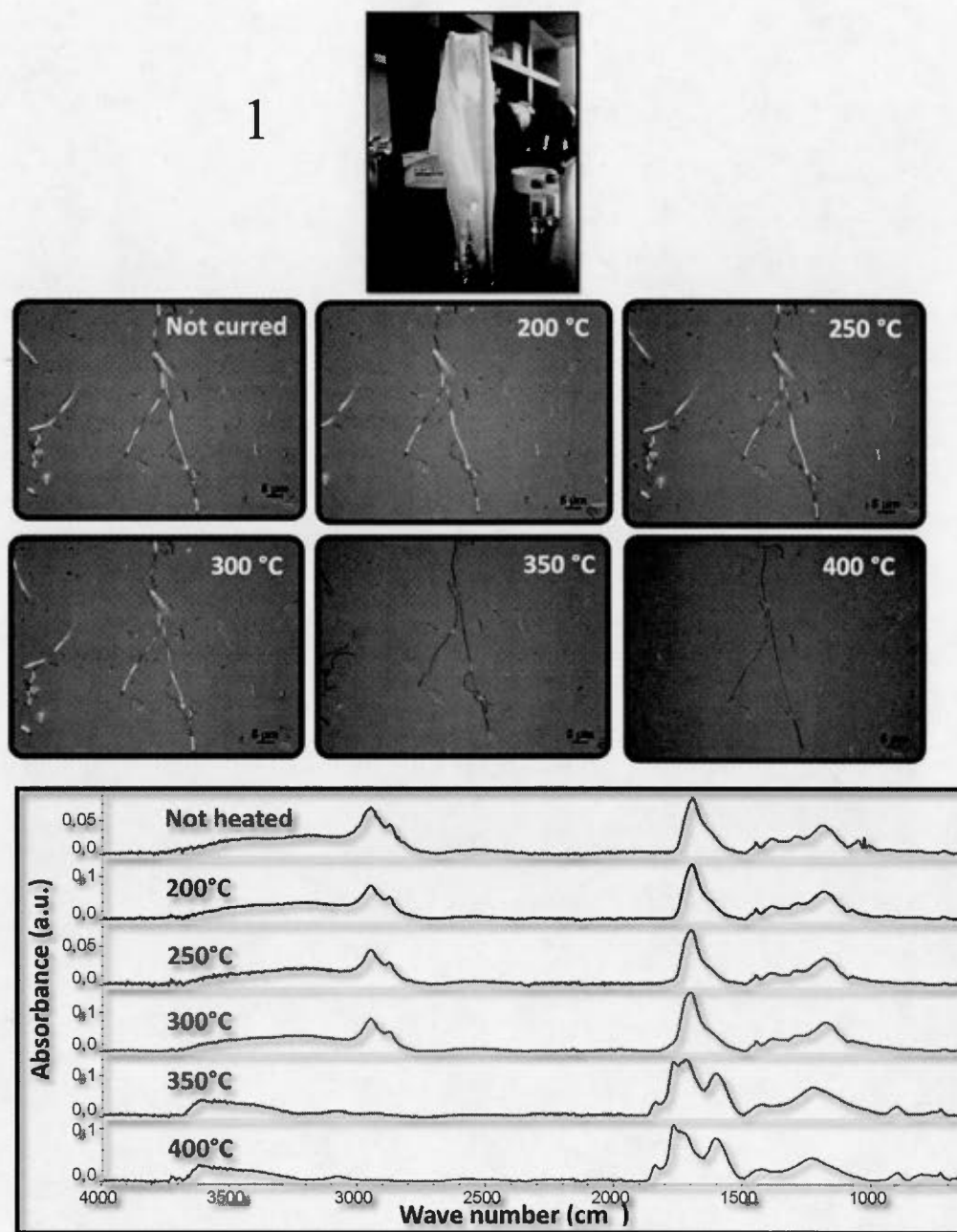


Figure B.35 Fibers obtained in experiment 1. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. No degradation is observed up to 350 °C.

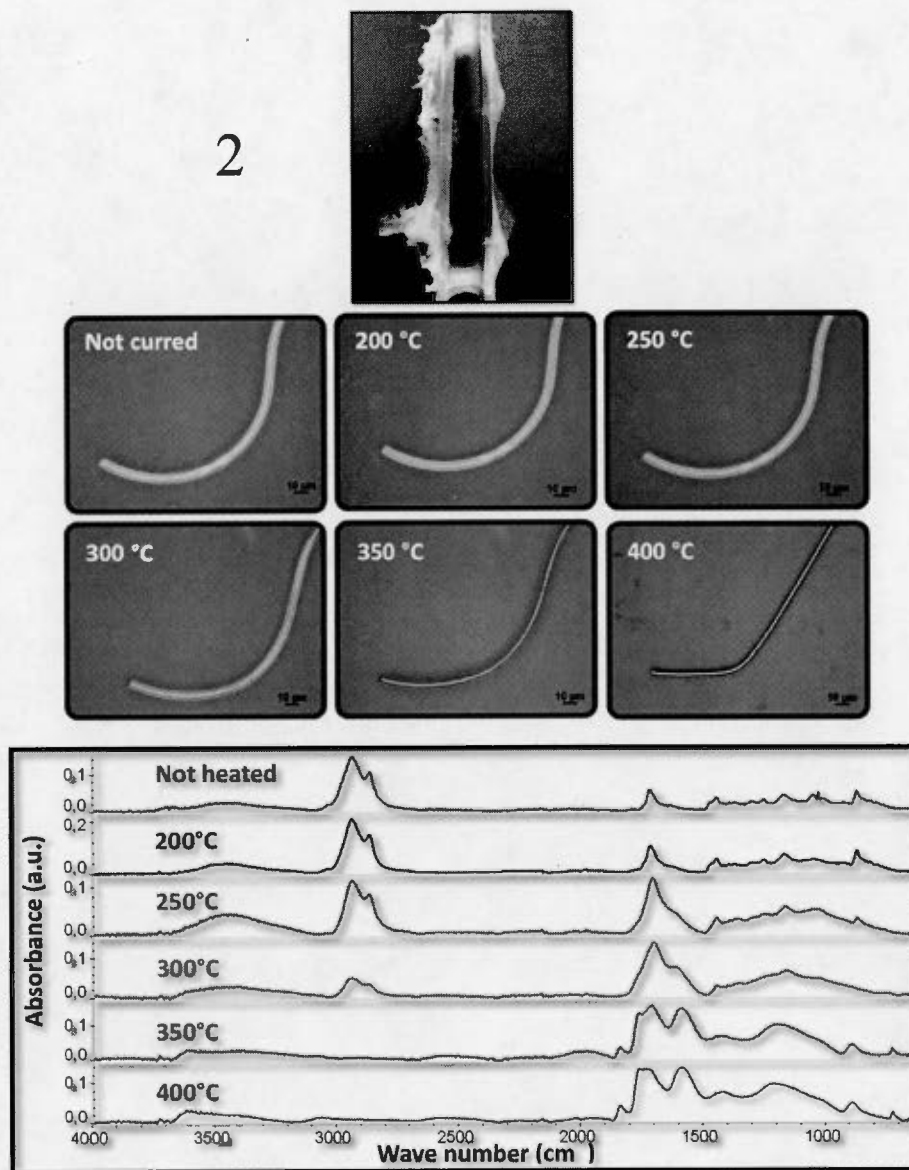


Figure B.36 Fibers obtained in experiment 2. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Between 200-250°C self cross-linking via etherification occurs as revealed by the disappearance of the epoxide band (874 cm^{-1}) and the appearance of the alcohol band (3500 cm^{-1}). Degradation occurs at 350 °C and above.

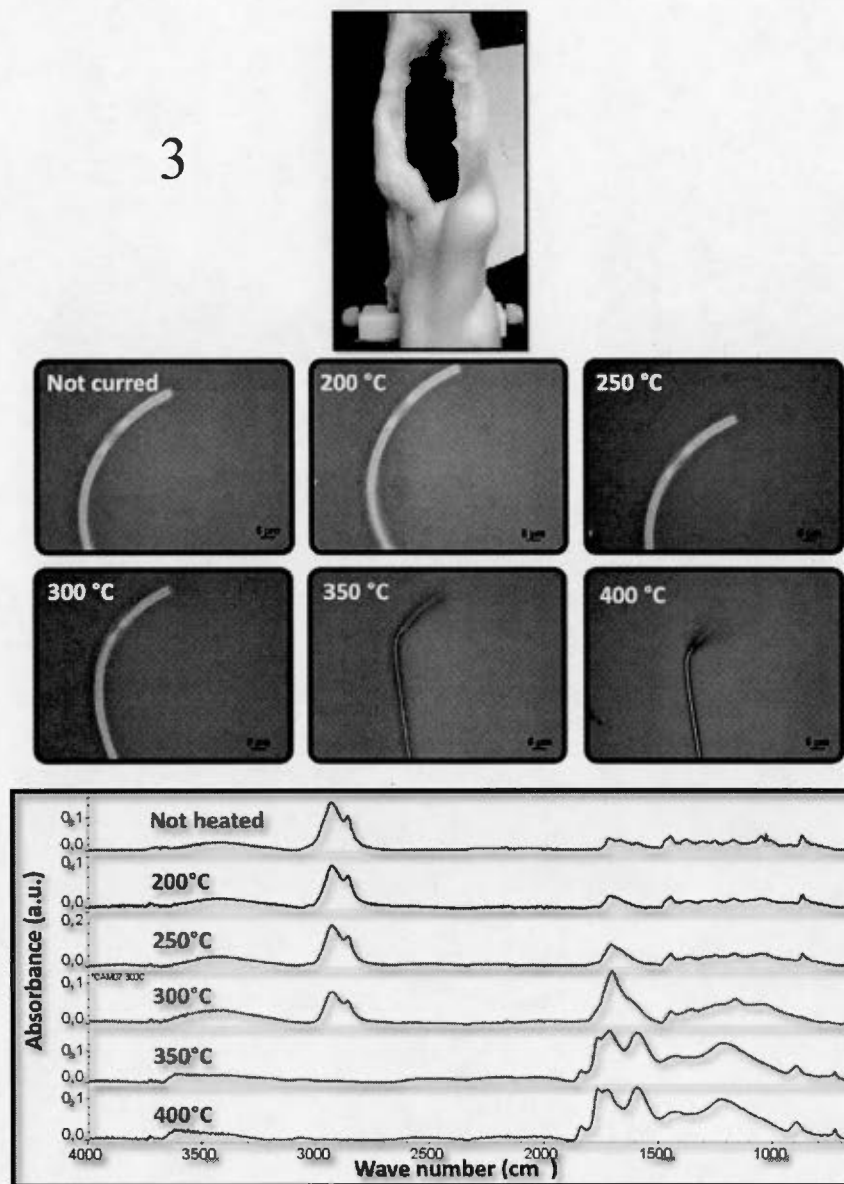


Figure B.37 Fibers obtained in experiment 3. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Between 200-250°C cross-linking occurs as revealed by the disappearance of the epoxide band (874 cm^{-1}). Degradation occurs at 350 °C and above.

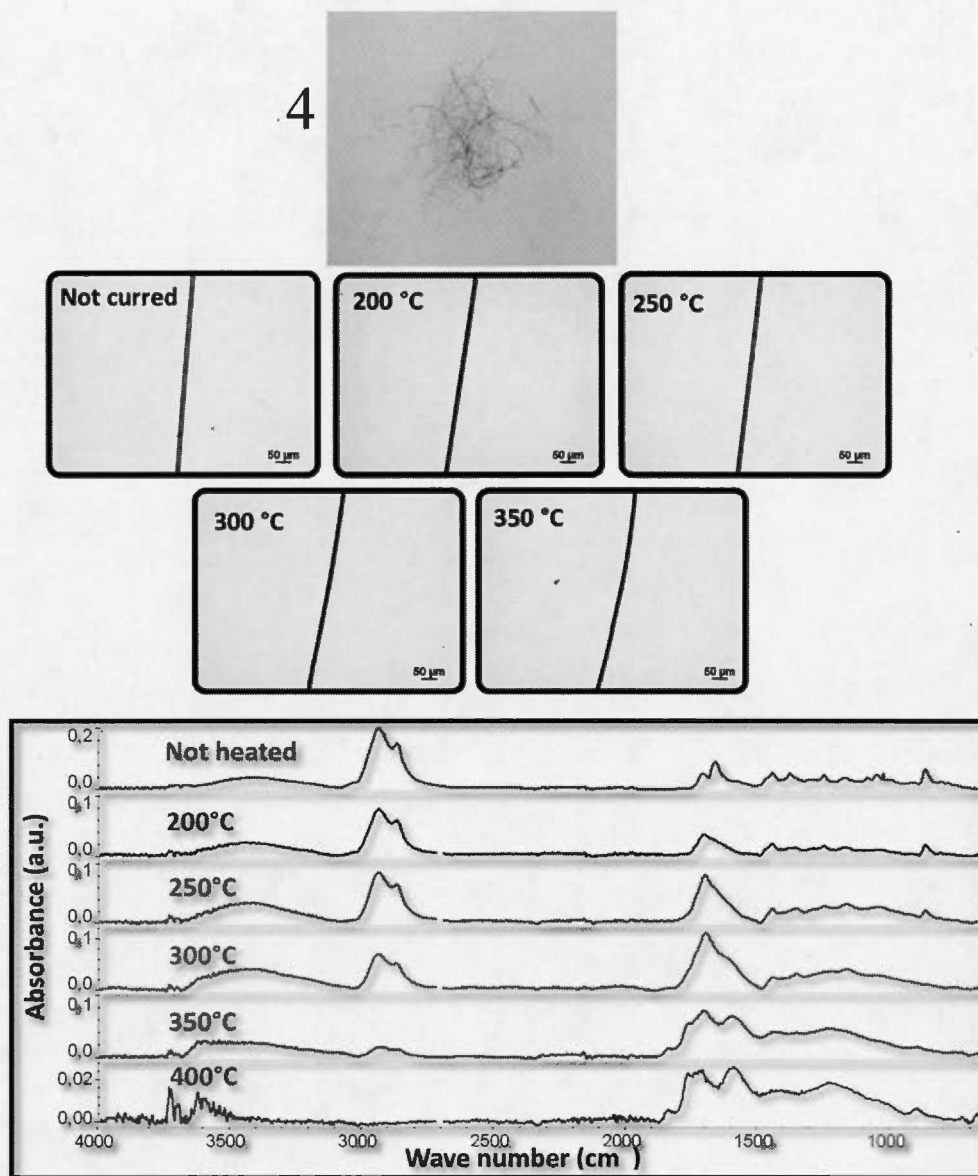


Figure B.38 Fibers obtained in experiment 4. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Between 200-250°C cross-linking occurs as revealed by the disappearance of the epoxide band (874 cm^{-1}). Degradation occurs at 350 °C and above.

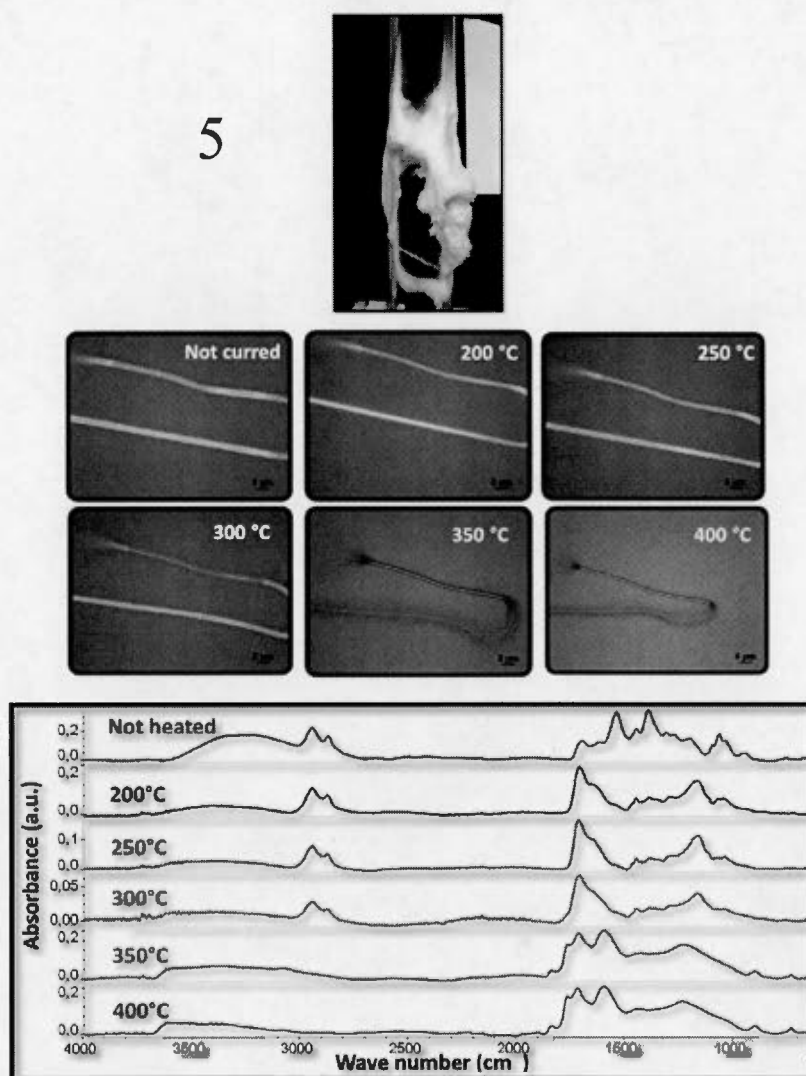


Figure B.39 Fibers obtained in experiment 5. Top: visual appearance. Middle: optical microscopy. Bottom: FTIR(ATR) analysis. Around 200-°C cross-linking occurs via loss of water and formation of an amide and an ester. Degradation occurs at 350 °C and above.

CNT dispersion

Typical procedure for the dispersion of CNTs with polymer 2 Prior dispersion, the CNTs were purified according to reference ¹⁹². In a vial, polymer 2 (250 mg) was solubilized with 5 g of water. A given concentration of CNT (see Table B5) was then introduced and the suspension was stirred using a small magnetic stir bar and was immersed in an ice bath at 0°C using a Fisher Scientific sonic dismembrator model 500 manual (tip diameter 0.125in) and was sonicated at 40% amplitude during 30 minutes. The function of the ice-bath was to avoid a large temperature increase during sonication. During sonication, magnetic stirring was necessary to promote the homogeneous sonication of the entire volume. Care was taken in order the sonicator tip not to touch the magnetic stir bar and the vial. The solution was filtered over a paper filter to obtain an homogeneous black solution.

Table B.5 Various CNTs concentration dispersed into a water solution containing the polymer 2.

Sample	CNTs/polymer (%weight)	Polymer 2 (mg)	Water (g)
C1	1.5	250	5
C2	3.0		
C3	4.6		
C4	6.0		
C5	7.1		
C6	8.4		
C7	9.1		
C8	10.1		

Preparation of a conducting paper

A solution of CNT and polymer **2** in water was poured into an aluminium cup and a filter paper was immersed for a minute until fully soaked. The black filter was dried for 30min at 110°C in an oven. The conductivity of the flexible and conductive was measured using a four-point probe assembly, yielding to a percolation threshold of 3%. After curing the film for 30 minutes at 200°C in order to provoke cross-linking of polymer **2**, neither the shape nor the conductivity of the paper did change. However, the films became insoluble in water and common solvents.

Preparation of a transparent conducting thermoset coating

A few drops of the solution C8 (Table B5) were spread on a microscopy glass slide, and the water was left to evaporate. The resulting polymer film was then heated at 200 °C for thirty minutes (Figure B42). The final film thickness was 45 nm.

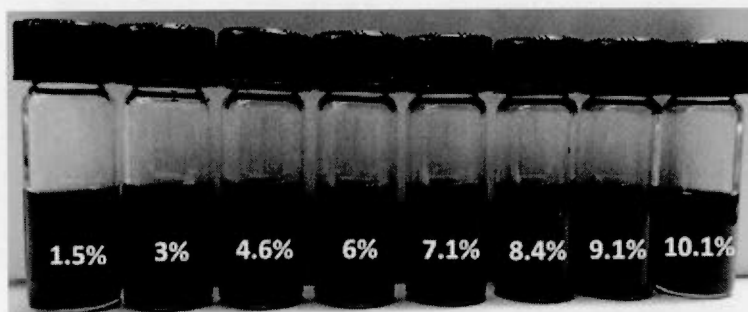


Figure B.40 Picture of the CNTs and polymer **2** dispersions C1 to C8 from left to right.

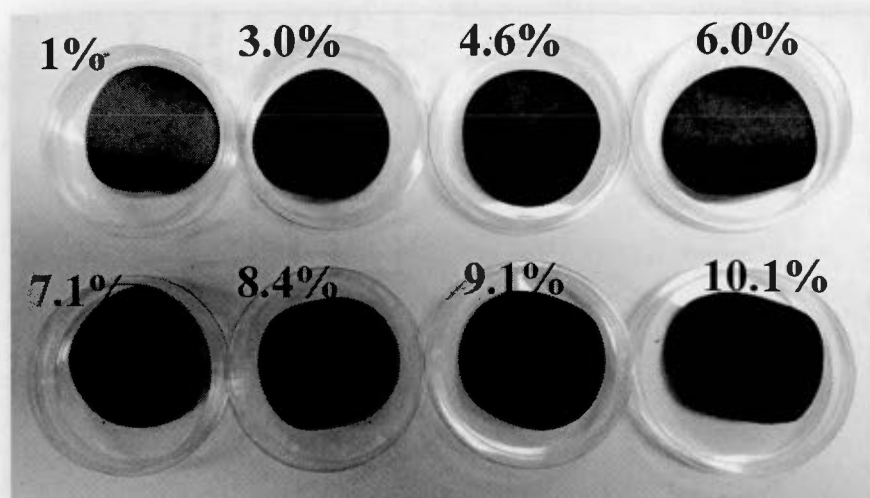


Figure B.41 Pictures of the conductive papers. The percentage corresponds to the percentage of CNT in polymer 2.

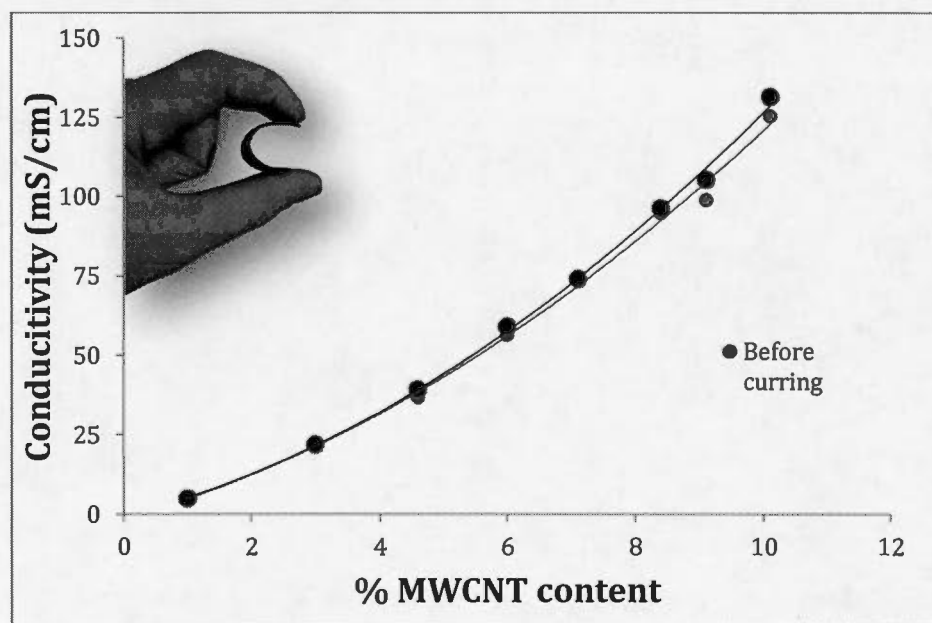


Figure B.42 Conductivity of the conductive papers with various concentration of CNTs dispersed in solution before and after curing at 200°C.

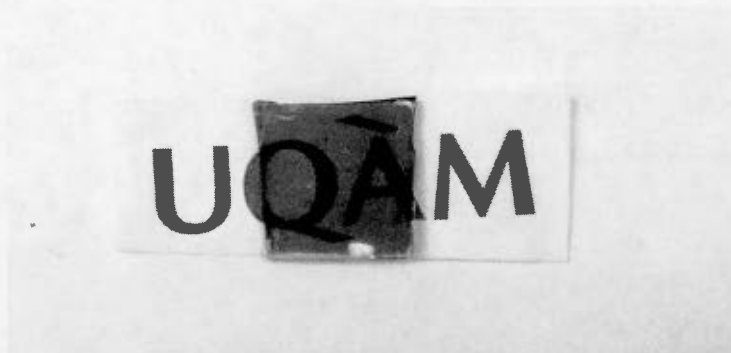


Figure B.43 Picture of the transparent conductive thermoset film obtained by spreading the solution C8 (see table B5).

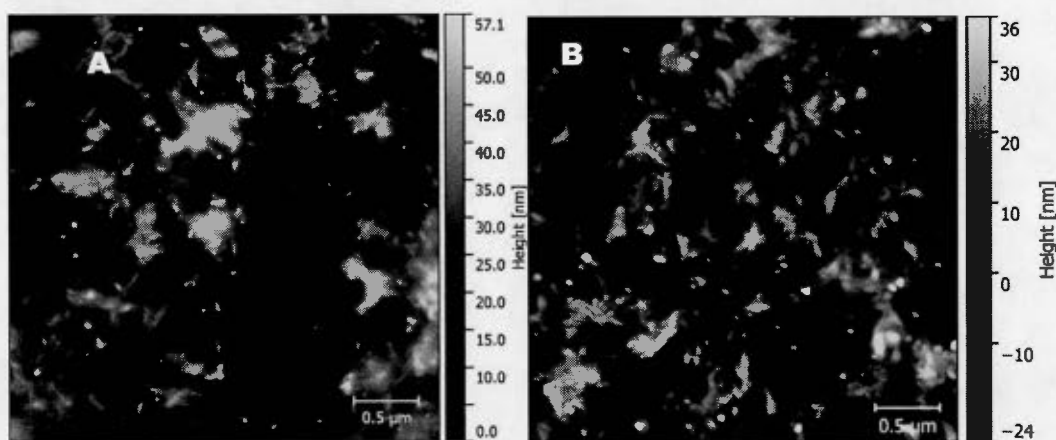


Figure B.44 Surface of a conductive and transparent film obtained by spreading the solution C8 (see table B5). A. Before curing, B. After curing. No change in conductivity or film morphology was observed.

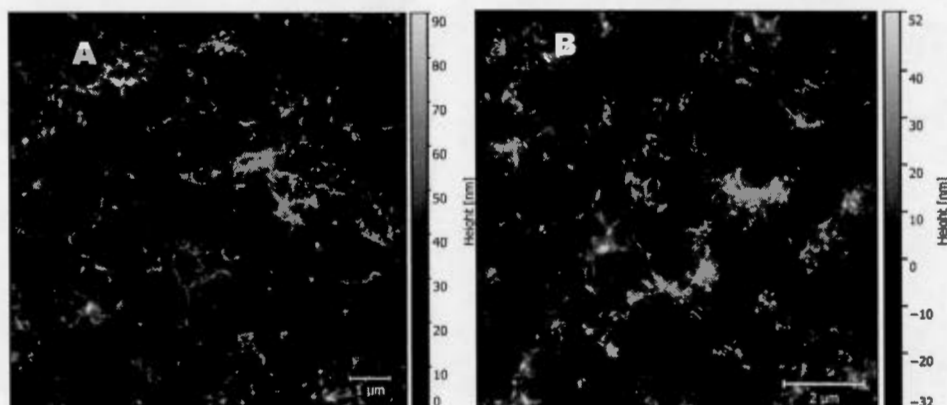


Figure B.45 Surface of a conductive and transparent film obtained by spreading the solution C7 (see table B5) diluted 100 times. A. Before curing, B. After curing. No change in conductivity or film morphology was observed.

BIBLIOGRAPHIE

1. Truett, W. L., Johnson, D. R., Robinson, I. M. & Montague, B. A. Polynorbornene by Coördination Polymerization I. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2337–2340 (1960).
2. Natta, G. *et al.* Crystalline high polymers of α -olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1708–1710 (1955).
3. Ziegler, K. Consequences and development of an invention. *Rubber Chem. Technol.* **38**, (1965).
4. Schultz, R. G. The chemistry of palladium complexes. III. The polymerization of norbornene systems catalyzed by palladium chloride (1). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.* **4**, 541–546 (1966).
5. TOPAS. at <<http://www.topas.com/>>
6. APEL. at <<http://www.mitsuichemicals.com/apel.htm>>
7. McDougall, W., Farling, S. & Shick, R. Avatrel™ dielectric polymers for HDP applications. *Proc. Int. Conf. Exhib. High Density Interconnect Syst. Packag. IMAPS, Denver, Color.* 1–4 (1999). at <http://www.promerus.com/ASSETS/458A00E50CBA4197A9B8702B07D3FD0A/HDI_Abstract.pdf>
8. Grove, N. *et al.* Properties and processing of AVATREL/sup TM/ as a high performance dielectric. in *Proc. 1997 Int. Conf. Multichip Modul.* 224–227 (IEEE, 1997). doi:10.1109/ICMCM.1997.581179
9. Shick, R. A. & Jayaraman, S. Avatrel™ dielectric polymers for electronic packaging. *Adv. Microelectron.* **25**, 13–14 (1998).
10. Goodall, B. L., Benedikt, G. M., McIntosh, I. L. H., Barnes, D. A. & Rhodes, L. F. Addition polymers derived from norbornene-functional monomers and process therefor. (1997). at <<https://www.google.com/patents/EP0758657A2?cl=en>>

11. Bielawski, C. W. & Grubbs, R. H. Living ring-opening metathesis polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 1–29 (2007).
12. Vougioukalakis, G. C. & Grubbs, R. H. Ruthenium-Based Heterocyclic Carbene-Coordinated Olefin Metathesis Catalysts†. *Chem. Rev.* **110**, 1746–1787 (2009).
13. Blank, F. & Janiak, C. Metal catalysts for the vinyl/addition polymerization of norbornene. *Coord. Chem. Rev.* **253**, 827–861 (2009).
14. Michelotti, F. W. & Keaveney, W. P. Coordinated Polymerization of the in Polar Media. **3**, 895–905 (1965).
15. Sveinbjörnsson, B. R. *et al.* Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 14332–6 (2012).
16. Blum, A. P. *et al.* Peptides displayed as high density brush polymers resist proteolysis and retain bioactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15422–37 (2014).
17. Liu, K. *et al.* Nucleic acid chemistry in the organic phase: from functionalized oligonucleotides to DNA side chain polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 14255–62 (2014).
18. Rapakousiou, A. *et al.* Mixed-valent click intertwined polymer units containing biferrocenium chloride side chains form nanosnakes that encapsulate gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13995–8 (2014).
19. Liao, L. *et al.* A convergent synthetic platform for single-nanoparticle combination cancer therapy: ratiometric loading and controlled release of cisplatin, doxorubicin, and camptothecin. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5896–9 (2014).
20. Zha, Y., Disabb-Miller, M. L., Johnson, Z. D., Hickner, M. a & Tew, G. N. Metal-cation-based anion exchange membranes. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4493–6 (2012).
21. Gaylord, N. G. & Deshpande, A. B. Structure of ‘vinyl-type’ polynorbornenes prepared with ziegler-natta catalysts. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **14**, 613–617 (1976).

22. Gaylord, N. G., Mandal, B. M. & Martan, M. Peroxide-induced polymerization of norbornene. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **14**, 555–559 (1976).
23. Kennedy, J. P. & Makowski, H. S. Carbonium Ion Polymerization of Norbornene and Its Derivatives. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1**, 345–370 (1967).
24. Gaylord, N. G., Deshpande, A. B., Mandal, B. M. & Martan, M. Poly-2,3- and 2,7-Bicyclo[2.2.1]hept-2-enes: Preparation and Structures of Polynorbornenes. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **11**, 1053–1070 (1977).
25. Sagane, T. & Mizuno, A. Synthesis and characterization of poly(5-alkyl-2-norbornene)s by cationic polymerization. Effect of alkyl substituent length on monomer reactivity, polymer structure and thermal properties. *Die Makromol. Chemie* **194**, 37–52 (1993).
26. Pasquale, A. J., Allen, R. D. & Long, T. E. Fundamental Investigations of the Free Radical Copolymerization and Terpolymerization of Maleic Anhydride, Norbornene, and Norbornene tert-Butyl Ester: In-Situ Mid-Infrared Spectroscopic Analysis. *Macromolecules* **34**, 8064–8071 (2001).
27. Pasquale, A. J., Fornof, A. R. & Long, T. E. Synthesis of Norbornene Derivatives by Diels-Alder Cycloaddition and Subsequent Copolymerization with Maleic Anhydride. *Macromol. Chem. Phys.* **205**, 621–627 (2004).
28. Pasquale, A. J. & Long, T. E. Determination of monomer reactivity ratios using in situ FTIR spectroscopy for maleic anhydride/norbornene-free-radical copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 3240–3246 (2004).
29. Bermeshev, M. V. *et al.* Cationic Polymerization of Norbornene Derivatives in the Presence of Boranes. *Macromolecules* **47**, 5470–5483 (2014).
30. Heinz, B. S., Heitz, W., Krügel, S. A., Raubacher, F. & Wendorff, J. H. Poly(norbornene carboxylic acid ester)s: Synthesis and properties. *Acta Polym.* **48**, 385–391 (1997).
31. Ahmed, S., Bidstrup, S. a., Kohl, P. a. & Ludovice, P. J. Development of a New Force Field for Polynorbornene. *J. Phys. Chem. B* **102**, 9783–9790 (1998).

32. Ma, R., Hou, Y., Gao, J. & Bao, F. Recent Progress in the Vinylic Polymerization and Copolymerization of Norbornene Catalyzed by Transition Metal Catalysts. *Polym. Rev.* **49**, 249–287 (2009).
33. Makovetskii, K. Catalytic addition polymerization of norbornene and its derivatives and copolymerization of norbornene with olefins. *Polym. Sci. Ser. C* **50**, 22–38 (2008).
34. Janiak, C. & Lassahn, P. G. Metal catalysts for the vinyl polymerization of norbornene. *J. Mol. Catal. A Chem.* **166**, 193–209 (2001).
35. Cossee, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. *J. Catal.* **3**, 80–88 (1964).
36. Arlman, E. Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $\text{TiCl}_3\text{AlEt}_3$. *J. Catal.* **3**, 99–104 (1964).
37. Wilkinson, G., Rosenblum, M., Whiting, M. C. & Woodward, R. B. The structure of iron bis-cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2125–2126 (1952).
38. Dong, J.-Y. & Hu, Y. Design and synthesis of structurally well-defined functional polyolefins via transition metal-mediated olefin polymerization chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **250**, 47–65 (2006).
39. Li, X. & Hou, Z. Organometallic catalysts for copolymerization of cyclic olefins. *Coord. Chem. Rev.* **252**, 1842–1869 (2008).
40. Natta, G., Pino, P., Mazzanti, G. & Giannini, U. A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2975–2976 (1957).
41. Breslow, D. S. & Newburg, N. R. Bis-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride—alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5072–5073 (1957).
42. Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H.-J. & Woldt, R. ‘Living Polymers’ on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **19**, 390–392 (1980).

43. Yang, X., Stern, C. L. & Marks, T. J. Cationic Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts Based on the Organo-Lewis Acid Tris(pentafluorophenyl)borane. A Synthetic, Structural, Solution Dynamic, and Polymerization Catalytic Study. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10015–10031 (1994).
44. Chien, J. C. W., Tsai, W. M. & Rausch, M. D. Isospecific polymerization of propylene catalyzed by rac-ethylenebis(indenyl)methylzirconium cation. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8570–8571 (1991).
45. Boffa, L. S. & Novak, B. M. Copolymerization of Polar Monomers with Olefins Using Transition-Metal Complexes. *Chem. Rev.* **100**, 1479–1494 (2000).
46. Keim, W., Kowaldt, F. H., Goddard, R. & Krüger, C. Novel Coordination of (Benzoylmethylene)triphenylphosphorane in a Nickel Oligomerization Catalyst. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **17**, 466–467 (1978).
47. Kuhn, P., Sémeril, D., Matt, D., Chetcuti, M. J. & Lutz, P. Structure-reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene. *Dalt. Trans.* **5**, 515–528 (2007).
48. Klabunde, U. *et al.* Ethylene homopolymerization with P, O-chelated nickel catalysts. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **25**, 1989–2003 (1987).
49. Klabunde, U. & Itten, S. D. Nickel catalysis for ethylene homo- and copolymerization. *J. Mol. Catal.* **41**, 123–134 (1987).
50. Johnson, L. K., Mecking, S. & Brookhart, M. Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 267–268 (1996).
51. Mecking, S., Johnson, L. K., Wang, L. & Brookhart, M. Mechanistic Studies of the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and α -Olefins with Methyl Acrylate. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 888–899 (1998).
52. Younkin, T. R. Neutral, Single-Component Nickel (II) Polyolefin Catalysts That Tolerate Heteroatoms. *Science*. **287**, 460–462 (2000).

53. Drent, E., van Dijk, R., van Ginkel, R., van Oort, B. & Pugh, R. I. Palladium catalysed copolymerisation of ethene with alkylacrylates: polar comonomer built into the linear polymer chain. *Chem. Commun.* **31**, 744–5 (2002).
54. Mehler, C. & Risse, W. Addition polymerization of norbornene catalyzed by palladium(2+) compounds. A polymerization reaction with rare chain transfer and chain termination. *Macromolecules* **25**, 4226–4228 (1992).
55. Janiak, C. & Lassahn, P. G. The Vinyl Homopolymerization of Norbornene. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 479–493 (2001).
56. Saegusa, T., Tsujino, T. & Furukawa, J. Polymerization of norbornene by modified ziegler catalyst. *Die Makromol. Chemie* **78**, 231–233 (1964).
57. Tsujino, T., Saegusa, T. & Furukawa, J. Polymerization of norbornene by modified Ziegler-catalysts. *Die Makromol. Chemie* **85**, 71–79 (1965).
58. Porri, L., Scalera, V. N., Bagatti, M., Famulari, A. & Meille, S. V. Titanium-Catalyzed Norbornene Oligomerization. Isolation of a Crystalline Heptamer with a 2,3-exo-Disyndiotactic Structure. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 1937–1941 (2006).
59. Buono, A., Famulari, A., Meille, S. V., Ricci, G. & Porri, L. 2,3- exo - Disyndiotactic Polynorbornene: A Crystalline Polymer with Tubular Helical Molecular Structure. *Macromolecules* **44**, 3681–3684 (2011).
60. Li, Y., Gao, M., Gao, H. & Wu, Q. Synthesis and structural characterization of ethylene–norbornene copolymer with high norbornene content catalyzed by β -diketiminato nickel/methylaluminumoxane. *Eur. Polym. J.* **47**, 1964–1969 (2011).
61. Arndt, M. & Gosmann, M. Transition metal catalyzed polymerisation of norbornene. *Polym. Bull.* **41**, 433–440 (1998).
62. Kaminsky, W., Bark, A. & Steiger, R. Stereospecific polymerization by metallocene/aluminumoxane catalysts. *J. Mol. Catal.* **74**, 109–119 (1992).
63. Kaminsky, W. New polymers by metallocene catalysis. *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3907–3945 (1996).
64. Karafilidis, C. *et al.* Metallocene-Catalyzed C7-Linkage in the Hydroooligomerization of Norbornene by σ -Bond Metathesis: Insight into the

- Microstructure of Polynorbornene. *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 2444–2446 (2004).
65. Hasan, T., Ikeda, T. & Shiono, T. Highly Efficient Ti-Based Catalyst Systems for Vinyl Addition Polymerization of Norbornene. *Macromolecules* **37**, 7432–7436 (2004).
 66. Hasan, T., Nishii, K., Shiono, T. & Ikeda, T. Living Polymerization of Norbornene via Vinyl Addition with ansa-Fluorenylamidodimethyltitanium Complex. *Macromolecules* **35**, 8933–8935 (2002).
 67. Gao, H., Hu, H. & Wu, Q. High norbornene incorporation in ethylene-norbornene copolymerization with a bis(α -alkyloxoimine) titanium-MAO catalyst. *Sci. CHINA Chem.* **53**, 1634–1640 (2010).
 68. Padmanabhan, S., Vijayakrishna, K. & Mani, R. Copolymerization of ethylene and norbornene by zirconium complexes containing symmetrically tuned trianionic ligands. *Polym. Bull.* **65**, 13–23 (2010).
 69. Sudhakar, P. Appreciable norbornene incorporation in the copolymerization of ethylene/norbornene using titanium catalysts containing trianionic N[CH₂CH(Ph)O]₃³⁻ ligands. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **46**, 444–452 (2008).
 70. Tritto, I. *et al.* Stereoregular and Stereoirregular Alternating Ethylene–Norbornene Copolymers. *Macromolecules* **34**, 5770–5777 (2001).
 71. Tritto, I. *et al.* Ethylene–Norbornene Copolymers from Metallocene-Based Catalysts: Microstructure at Tetrad Level and Reactivity Ratios. *Macromolecules* **35**, 616–623 (2002).
 72. Tritto, I., Boggioni, L. & Ferro, D. R. Metallocene catalyzed ethene- and propene co-norbornene polymerization: Mechanisms from a detailed microstructural analysis. *Coord. Chem. Rev.* **250**, 212–241 (2006).
 73. Goodall, B. L., McIntosh, L. H. & Rhodes, L. F. New catalysts for the polymerization of cyclic olefins. *Macromol. Symp.* **89**, 421–432 (1995).
 74. Cherdron, H., Brekner, M. & Osan, F. Cycloolefin-copolymere: Eine neue klasse transparenter thermoplaste. *Angew. Makromol. Chemie* **223**, 121–133 (1994).

75. Hasan, T., Ikeda, T. & Shiono, T. Ethene–Norbornene Copolymer with High Norbornene Content Produced by a η^5 -Fluorenylamidodimethyltitanium Complex Using a Suitable Activator. *Macromolecules* **37**, 8503–8509 (2004).
76. Gaylord, N. G., Deshpande, A. B., Mandal, B. M. & Martan, M. Poly-2,3- and 2,7-Bicyclo[2.2.1]hept-2-enes: Preparation and Structures of Polynorbornenes. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **11**, 1053–1070 (1977).
77. Osparpucu, T. Effect of different catalysts on the basis of Group VIII transition elements for the polymerization of norbornene. *Can. J. Chem.* **57**, 2022–2027 (1978).
78. Sen, A. & Lai, T. W. Catalytic polymerization of acetylenes and olefins by tetrakis(acetonitrile)palladium(II) ditetrafluoroborate. *Organometallics* **1**, 415–417 (1982).
79. Sen, A., Lai, T. & Thomas, R. R. Reactions of electrophilic transition metal cations with olefins and small ring compounds. Rearrangements and polymerizations. *J. Organomet. Chem.* **358**, 567–588 (1988).
80. Mehler, C. & Risse, W. The Pd^{2+} -catalyzed polymerization of norbornene. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **12**, 255–259 (1991).
81. Haselwander, T. F. A., Heitz, W., Krügel, S. A. & Wendorff, J. H. Polynorbornene: synthesis, properties and simulations. *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3435–3453 (1996).
82. Melia, J. *et al.* $\text{Pd}(\text{II})$ -catalyzed addition polymerizations of strained polycyclic olefins. *Macromol. Symp.* **89**, 433–442 (1995).
83. Eychenne, P. *et al.* First example of latices synthesis via oligomerization of norbornene in aqueous emulsions, catalyzed by palladium chloride. *Colloid & Polym. Sci.* **271**, 1049–1054 (1993).
84. Deming, T. J. & Novak, B. M. Preparation and reactivity studies of highly versatile, nickel-based polymerization catalyst systems. *Macromolecules* **26**, 7089–7091 (1993).
85. Peruch, F., Cramail, H. & Deffieux, A. Homopolymerization and copolymerization of styrene and norbornene with Ni-based/MAO catalysts. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 2221–2227 (1998).

86. Heinz, B. S., Alt, F. P. & Heitz, W. Pd(II)-catalyzed vinylic polymerization of norbornene and copolymerization with norbornene carboxylic acid esters. *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 251–256 (1998).
87. Chen, F.-T., Tang, G.-R. & Jin, G.-X. Novel nickel(II) and copper(II) complexes with phenoxy-imidazole ligands: Syntheses, crystal structures and norbornene addition polymerization. *J. Organomet. Chem.* **692**, 3435–3442 (2007).
88. Tarte, N. H., Woo, S. I., Cui, L., Gong, Y.-D. & Hwang, Y. H. Novel non-chelated cobalt(II) benzimidazole complex catalysts: Synthesis, crystal structures and cocatalyst effect in vinyl polymerization of norbornene. *J. Organomet. Chem.* **693**, 729–736 (2008).
89. Tarte, N. H., Cho, H. Y. & Woo, S. I. Efficient Route for Cyclic Olefin Polymerization: Nonchelated Monodentate Benzimidazole Nickel(II) Complex Catalysts for Vinyl Polymerization of Norbornene. *Macromolecules* **40**, 8162–8167 (2007).
90. Hennis, A. D. *et al.* Novel, Efficient, Palladium-Based System for the Polymerization of Norbornene Derivatives: Scope and Mechanism. *Organometallics* **20**, 2802–2812 (2001).
91. Kaita, S., Matsushita, K., Tobita, M., Maruyama, Y. & Wakatsuki, Y. Cyclopentadienyl Nickel and Palladium Complexes/Activator System for the Vinyl-Type Copolymerization of Norbornene with Norbornene Carboxylic Acid Esters: Control of Polymer Solubility and Glass Transition Temperature. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 1752–1756 (2006).
92. Windmon, N. & Dragojlovic, V. Diels-Alder reactions in the presence of a minimal amount of water. *Green Chem. Lett. Rev.* **1**, 155–163 (2008).
93. Craig, D. The Rearrangement of endo-3,6-Methylene-1,2,3,6-tetrahydro-cis-phthalic Anhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4889–4892 (1951).
94. Shin, B.-G., Jang, M.-S., Yoon, D. Y. & Heitz, W. Vinyl-Type Polymerization of Norbornene Dicarboxylic Acid Dialkyl Esters. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 728–732 (2004).
95. Shin, B.-G., Cho, T.-Y., Yoon, D. Y. & Liu, B. Structure and properties of polynorbornene derivatives: Poly(norbornene dicarboxylic acid dialkyl ester)s

- and poly(norbornene dimethyl dicarboxylate)s. *Macromol. Res.* **15**, 185–190 (2007).
96. Commarieu, B. & Claverie, J. P. Bypassing the lack of reactivity of endo-substituted norbornenes with the catalytic rectification–insertion mechanism. *Chem. Sci.* **6**, 2172–2181 (2015).
 97. Daigle, J.-C., Dube-Savoie, V., Tavares, A. C. & Claverie, J. P. Copolymers of ethylene and sulfonated norbornene for proton exchange membranes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **51**, 2669–2676 (2013).
 98. Breunig, S. & Risse, W. Transition-metal-catalyzed vinyl addition polymerizations of norbornene derivatives with ester groups. *Die Makromol. Chemie* **193**, 2915–2927 (1992).
 99. Mehler, C. & Risse, W. Pd(II)-catalyzed polymerization of norbornene derivatives. *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* **13**, 455–459 (1992).
 100. Okoroanyanwu, U., Shimokawa, T., Byers, J. & Willson, C. G. Alicyclic Polymers for 193 nm Resist Applications: Synthesis and Characterization. *Chem. Mater.* **10**, 3319–3327 (1998).
 101. Hughes, R. P. & Powell, J. Transition metal promoted reactions of unsaturated hydrocarbons. *J. Organomet. Chem.* **60**, 387–407 (1973).
 102. Funk, J. K., Andes, C. E. & Sen, A. Addition Polymerization of Functionalized Norbornenes: The Effect of Size, Stereochemistry, and Coordinating Ability of the Substituent. *Organometallics* **23**, 1680–1683 (2004).
 103. Takamiya, I., Yamashita, M. & Nozaki, K. Syntheses of Ester-Substituted Norbornyl Palladium Complexes Ligated with t Bu 3 P: Studies on the Insertion of exo - and endo -Monomers in the Ester-Substituted Norbornene Polymerization. *Organometallics* **27**, 5347–5352 (2008).
 104. Myagmarsuren, G., Lee, K.-S., Jeong, O. Y. & Ihm, S.-K. Homopolymerization of 5-alkyl-2-norbornenes and their copolymerization with norbornene over novel Pd(acac)₂/PPh₃/BF₃OEt₂ catalyst system. *Polymer (Guildf)*. **46**, 3685–3692 (2005).

105. Mulpuri, S. V., Shin, J., Shin, B.-G., Greiner, A. & Yoon, D. Y. Synthesis and characterization of substituted polynorbornene derivatives. *Polymer (Guildf)*. **52**, 4377–4386 (2011).
106. Mathew, J. P., Reinmuth, A., Melia, J., Swords, N. & Risse, W. (η^3 -Allyl)palladium(II) and Palladium(II) Nitrile Catalysts for the Addition Polymerization of Norbornene Derivatives with Functional Groups. *Macromolecules* **29**, 2755–2763 (1996).
107. Reinmuth, A., Mathew, J. P., Melia, J. & Risse, W. (η^3 -allyl)palladium(II) catalysts for the addition polymerization of norbornene derivatives with functional groups. *Macromol. Rapid Commun.* **17**, 173–180 (1996).
108. Byun, G.-S., Kim, S. Y. & Cho, I. Pd(II)-catalyzed polymerization of optically active norbornene carboxylic acid esters. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **44**, 1263–1270 (2006).
109. Son, S. U. *et al.* Use of the Pauson-Khand reaction products as monomers in the palladium(II)-catalyzed homopolymerization and copolymerization of norbornene derivatives. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **41**, 76–83 (2003).
110. Safir, A. L. & Novak, B. M. Air- and water-stable 1,2-vinyl-insertion polymerizations of bicyclic olefins: a simple precursor route to polyacetylene. *Macromolecules* **26**, 4072–4073 (1993).
111. Safir, A. L. & Novak, B. M. Living 1,2-Olefin-Insertion Polymerizations Initiated by Palladium(II) Alkyl Complexes: Block Copolymers and a Route to Polyacetylene-Hydrocarbon Diblocks. *Macromolecules* **28**, 5396–5398 (1995).
112. Shin, B.-G., Cho, T.-Y., Yoon, D. Y. & Liu, B. Structure and properties of polynorbornene derivatives: Poly(norbornene dicarboxylic acid dialkyl ester)s and poly(norbornene dimethyl dicarboxylate)s. *Macromol. Res.* **15**, 185–190 (2007).
113. Liu, B. *et al.* Pd (II)-catalyzed vinyl addition polymerization of novel functionalized norbornene bearing dimethyl carboxylate groups. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **45**, 3391–3399 (2007).
114. Müller, K., Jung, Y., Yoon, D. Y., Agarwal, S. & Greiner, A. Vinyl-Type Polymerization of Alkylester-Substituted Norbornenes Without Endo/Exo Separation. *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 1595–1601 (2010).

115. Jung, I. G. *et al.* Polymerization of carboxylic ester functionalized norbornenes catalyzed by (η^3 -allyl)palladium complexes bearing N-heterocyclic carbene ligands. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **45**, 3042–3052 (2007).
116. Wang, L. Y., Li, Y. F., Zhu, F. M. & Wu, Q. Homo- and copolymerization of norbornene and norbornene derivative with Ni- and Pd-based β -ketoiminato complexes and MAO. *Eur. Polym. J.* **42**, 322–327 (2006).
117. He, X., Liu, Y., Chen, L., Chen, Y. & Chen, D. Ni(II) and Pd(II) complexes bearing benzocyclohexane-ketoarylimine for copolymerization of norbornene with 5-norbornene-2-carboxylic ester. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **50**, 4695–4704 (2012).
118. Huo, P., Liu, W., He, X., Wei, Z. & Chen, Y. Substituent effects and activation mechanism of norbornene polymerization catalyzed by three-dimensional geometry α -diimine palladium complexes. *Polym. Chem.* **5**, 1210 (2014).
119. Huo, P., Liu, W., He, X. & Chen, Y. Norbornene/ n -Butyl methacrylate copolymerization over α -Diimine nickel and palladium catalysts supported on multiwalled carbon nanotubes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52**, 3213–3220 (2014).
120. Saito, T. & Wakatsuki, Y. Addition polymerization of norbornene, 5-vinyl-2-norbornene and 2-methoxycarbonyl-5-norbornene with a catalyst based on a palladium(0) precursor complex. *Polymer (Guildf)*. **53**, 308–315 (2012).
121. Shikada, C., Kaita, S., Maruyama, Y., Takei, M. & Wakatsuki, Y. Reactivities of endo versus exo Isomers of Ester-Substituted Norbornenes in their Addition Copolymerizations Catalyzed by Cyclopentadienyl Nickel Complexes. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 219–223 (2008).
122. Xing, Y., Chen, Y. & He, X. Copolymerization of norbornene with methoxycarbonylnorbornene catalyzed by Ni{CF₃C(O)CHC[N(naphthyl)]CH₃}₂/B(C₆F₅)₃ catalytic system and good processability for Dry/Wet phase inversion and electrospinning technique. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **49**, 4425–4432 (2011).
123. Martínez-Arranz, S., Albéniz, A. C. & Espinet, P. Versatile Route to Functionalized Vinylic Addition Polynorbornenes. *Macromolecules* **43**, 7482–7487 (2010).

124. Biron, M. Thermosets and Composites, Second Edition: Material Selection, Applications, Manufacturing and Cost Analysis. *Elsevier*, 2013 page 108
125. American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. Bakelite: The World's First Synthetic Plastic. *ACS* at <http://portal.acs.org/portal/PublicWebSite/education/whatischemistry/landmarks/bakelite/index.htm>
126. Pascault, J. P. & Williams, R. J. J. *Epoxy Polymers*. (Wiley, 2009). at https://books.google.ca/books?id=A_BooLgYrzMC
127. Glausiusz, J. Toxicology: The plastics puzzle. *Nature* **508**, 306–8 (2014).
128. Chiniwalla, P. *et al.* Crosslinking and decomposition reactions of epoxide-functionalized polynorbornene. II. Impact of reactions on mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1020–1029 (2004).
129. Chiniwalla, P. *et al.* Crosslinking and decomposition reactions of epoxide functionalized polynorbornene. Part I. FTIR and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **89**, 568–577 (2003).
130. Raeis-Zadeh, M. & Kohl, P. a. High-contrast, high-sensitivity aqueous base-developable polynorbornene dielectric. *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 4366–4373 (2013).
131. Raeis-Zadeh, M., Elce, E., Knapp, B. & Kohl, P. a. Cross-linking of aqueous base-developable, photosensitive polynorbornene. *J. Appl. Polym. Sci.* **120**, 1916–1925 (2011).
132. Lee, G. S., Jung, J. C., Jung, M. H. & Baik, K. H. Cross-linker for photoresist, and process for forming a photoresist pattern using the same. US6465147 B1 (2002). at <http://www.google.com.ar/patents/US6465147>
133. Lee, J. J., Kim, D. Y. & Jung, M. S. Norbornene polymer for photoresist and photoresist composition comprising the same. US7842441 B2 (2010). at <http://www.google.com.ar/patents/US7842441>
134. Sun, X., Sun, H., Li, H. & Peng, H. Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene? *Adv. Mater.* **25**, 5153–76 (2013).

135. Byrne, M. T. & Gun'ko, Y. K. Recent advances in research on carbon nanotube-polymer composites. *Adv. Mater.* **22**, 1672–88 (2010).
136. Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C. & Pisignano, D. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. *Macromol. Mater. Eng.* **298**, 504–520 (2013).
137. Greiner, A. & Wendorff, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 5670–5703 (2007).
138. Huang, C., Chen, S., Reneker, D. H., Lai, C. & Hou, H. High-Strength Mats from Electrospun Poly(p-Phenylene Biphenyltetracarboximide) Nanofibers. *Adv. Mater.* **18**, 668–671 (2006).
139. Huo, P., Liu, W., He, X. & Chen, Y. Novel Poly(Benzonorbornadiene) Derivatives Prepared by a Three-Dimensional Geometry Bimetallic Nickel Catalyst with Good Processability for Electrospinning. *Macromol. Mater. Eng.* **299**, 470–477 (2014).
140. Aida, T., Meijer, E. W. & Stupp, S. I. Functional supramolecular polymers. *Science* **335**, 813–7 (2012).
141. Goodall, B. *Late Transition Metal Polymerization Catalysis. Late Transit. Met. Polym. Catal.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003). doi:10.1002/3527601805
142. Matyjaszewski, K. & Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Rev.* **101**, 2921–2990 (2001).
143. Warren, N. J., Mykhaylyk, O. O., Mahmood, D., Ryan, A. J. & Armes, S. P. RAFT aqueous dispersion polymerization yields poly(ethylene glycol)-based diblock copolymer nano-objects with predictable single phase morphologies. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1023–33 (2014).
144. Gody, G. *et al.* One-pot RAFT/'click' chemistry via isocyanates: efficient synthesis of α -end-functionalized polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12596–603 (2012).

145. Zhang, N., Salzinger, S., Soller, B. S. & Rieger, B. Rare earth metal-mediated group-transfer polymerization: from defined polymer microstructures to high-precision nano-scaled objects. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8810–3 (2013).
146. Zhang, N., Salzinger, S., Deubel, F., Jordan, R. & Rieger, B. Surface-initiated group transfer polymerization mediated by rare earth metal catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7333–6 (2012).
147. Franssen, N. M. G., Reek, J. N. H. & de Bruin, B. Synthesis of functional ‘polyolefins’: state of the art and remaining challenges. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5809–32 (2013).
148. Khurana, R., Schaefer, J. L., Archer, L. A. & Coates, G. W. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7395–7402 (2014).
149. Sun, G. *et al.* Nanoscopic cylindrical dual concentric and lengthwise block brush terpolymers as covalent preassembled high-resolution and high-sensitivity negative-tone photoresist materials. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4203–6 (2013).
150. Moatsou, D., Hansell, C. F. & O’Reilly, R. K. Precision polymers: a kinetic approach for functional poly(norbornenes). *Chem. Sci.* **5**, 2246 (2014).
151. Kaminsky, W., Boggioni, L. & Tritto, I. *Polymer Science: A Comprehensive Reference. Polym. Sci. A Compr. Ref.* **3**, (Elsevier, 2012).
152. Boggioni, L. & Tritto, I. State of the art of cyclic olefin polymers. *MRS Bull.* **38**, 245–251 (2013).
153. Chen, E. Y.-X. Coordination polymerization of polar vinyl monomers by single-site metal catalysts. *Chem. Rev.* **109**, 5157–214 (2009).
154. Huo, P., Liu, W., He, X., Wang, H. & Chen, Y. Nickel(II) Complexes with Three-Dimensional Geometry α -Diimine Ligands: Synthesis and Catalytic Activity toward Copolymerization of Norbornene. *Organometallics* **32**, 2291–2299 (2013).

155. Casares, J. A., Espinet, P., Martín-Alvarez, J. M., Martínez-Ilarduya, J. M. & Salas, G. Stable Nickel Catalysts for Fast Norbornene Polymerization: Tuning Reactivity. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3825–3831 (2005).
156. He, F. *et al.* Copolymerization of norbornene and 5-norbornene-2-yl acetate using novel bis(β -ketonaphthylamino)Ni(II)/B(C₆F₅)₃/AlEt₃ catalytic system. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **47**, 3990–4000 (2009).
157. Liu, S., Borkar, S., Newsham, D., Yennawar, H. & Sen, A. Synthesis of Palladium Complexes with an Anionic P~O Chelate and Their Use in Copolymerization of Ethene with Functionalized Norbornene Derivatives: Unusual Functionality Tolerance. *Organometallics* **26**, 210–216 (2007).
158. Ravasio, A., Boggioni, L. & Tritto, I. Copolymerization of Ethylene with Norbornene by Neutral Aryl Phosphine Sulfonate Palladium Catalyst. *Macromolecules* **44**, 4180–4186 (2011).
159. Boardman, B. M. & Bazan, G. C. Alpha-iminocarboxamidato nickel complexes. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1597–606 (2009).
160. Delis, J. G. P. *et al.* Insertion of Unsaturated Hydrocarbons into the Palladium–Carbon Bond of Complexes (N \curvearrowright N)Pd(C(N-2,6-Me 2 Ph)Me)X (N \curvearrowright N = bpy, phen; X = Cl, Br, I, BF₄): A Structural and Mechanistic Study. *Organometallics* **16**, 4150–4160 (1997).
161. Markies, B. A. *et al.* Alkene and Carbon Monoxide Insertion Reactions of Nitrogen-Coordinated Monoorganopalladium(II) Complexes: The Stepwise Construction of Alternating Copolymers of CO and Alkenes on a Palladium(II) Center. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5263–5274 (1995).
162. Walter, M. D., Moorhouse, R. a, Urbin, S. a, White, P. S. & Brookhart, M. Gamma-agostic species as key intermediates in the vinyl addition polymerization of norbornene with cationic (allyl)Pd catalysts: synthesis and mechanistic insights. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9055–69 (2009).
163. Krossing, I. & Raabe, I. Noncoordinating anions - Fact or fiction? A survey of likely candidates. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 2066–2090 (2004).
164. Ban, E., Hughes, R. P. & Powell, J. Transition metal-promoted reactions of unsaturated hydrocarbons. *J. Organomet. Chem.* **69**, 455–472 (1974).

165. James, D. E. & Stille, J. K. The palladium(II)-catalyzed olefin carbonylation reaction. IV. Carbon-13 nuclear magnetic resonance analysis of the reaction products. *J. Org. Chem.* **41**, 1504–1511 (1976).
166. Niwayama, S., Cho, H., Zabet-Moghaddam, M. & Whittlesey, B. R. Remote exo/endo selectivity in selective monohydrolysis of dialkyl bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylate derivatives. *J. Org. Chem.* **75**, 3775–80 (2010).
167. Grieco, P. A. & Abood, N. Cycloalkenone synthesis via Lewis acid-catalyzed retro Diels-Alder reactions of norbornene derivatives: synthesis of 12-oxophytodienoic acid (12-oxoPDA). *J. Org. Chem.* **54**, 6008–6010 (1989).
168. Corey, E. J. Catalytic Enantioselective Diels-Alder Reactions: Methods, Mechanistic Fundamentals, Pathways, and Applications. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 1650–1667 (2002).
169. Pi, Z. & Li, S. Theoretical study on the Diels-Alder reaction between 2-methylacrolein and cyclopentadiene catalyzed by a cationic oxazaborolidine Lewis acid. *J. Phys. Chem. A* **110**, 9225–30 (2006).
170. Delgado, M., Desroches, M. & Ganachaud, F. Ionic oligomerization of acrolein in water. *RSC Adv.* **3**, 23057 (2013).
171. Mülhaupt, R. Green polymer chemistry and bio-based plastics: Dreams and reality. *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 159–174 (2013).
172. Borrell, B. Toxicology: The big test for bisphenol A. *Nature* **464**, 1122–4 (2010).
173. Bae, B., Jeong, J. H. & Lee, S. J. The quantification and characterization of endocrine disruptor bisphenol-A leaching from epoxy resin. *Water Sci. Technol.* **46**, 381–7 (2002).
174. Sakamoto, H., Shoji, S. & Kaneko, H. Leaching characteristics of bisphenol A from epoxy-resin pavement materials. *Toxicol. Environ. Chem.* **89**, 191–203 (2007).
175. Glausiusz, B. Y. J. The plastics puzzle. *Nature* **508**, 7–9 (2014).

176. Yang, C. Z., Yaniger, S. I., Jordan, V. C., Klein, D. J. & Bittner, G. D. Most plastic products release estrogenic chemicals: A potential health problem that can be solved. *Environ. Health Perspect.* **119**, 989–996 (2011).
177. Kinch, C. D., Ibhazehiebo, K., Jeong, J.-H., Habibi, H. R. & Kurrasch, D. M. Low-dose exposure to bisphenol A and replacement bisphenol S induces precocious hypothalamic neurogenesis in embryonic zebrafish. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 1475–1480 (2015).
178. Sanderson, K. Chemistry: It's not easy being green. *Nature* **469**, 18–20 (2011).
179. Anastas, P. T. & Kirchhoff, M. M. Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* **35**, 686–694 (2002).
180. Pascault, J. P. & Williams, R. J. J. *Epoxy Polymers. Epoxy Polym. New Mater. Innov.* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010). doi:10.1002/9783527628704
181. Lawrence, W. H., Dillingham, E. O., Turner, J. E. & Autian, J. Toxicity profile of chloroacetaldehyde. *J. Pharm. Sci.* **61**, 19–25 (1972).
182. Auvergne, R., Caillol, S., David, G., Boutevin, B. & Pascault, J. P. Biobased thermosetting epoxy: Present and future. *Chem. Rev.* **114**, 1082–1115 (2014).
183. Shen, L., Worrell, E. & Patel, M. Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **4**, 25–40 (2010).
184. Huertas, D., Florscher, M. & Dragojlovic, V. Solvent-free Diels–Alder reactions of in situ generated cyclopentadiene. *Green Chem.* **11**, 91 (2009).
185. Blank, F., Scherer, H. & Janiak, C. Oligomers and soluble polymers from the vinyl polymerization of norbornene and 5-vinyl-2-norbornene with cationic palladium catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **330**, 1–9 (2010).
186. Herrmann, W. a., Fischer, R. W. & Marz, D. W. Methyltrioxorhenium as catalyst for olefin oxidation. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **30**, 1638–1641 (1991).
187. Rudolph, J., Reddy, K. L., Chiang, J. P. & Sharpless, B. K. Highly efficient epoxidation of olefins using aqueous H₂O₂ and catalytic

- methyltrioxorhenium/pyridine: Pyridine-mediated ligand acceleration. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6189–6190 (1997).
188. Nikolic, G. *et al.* Fast fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors* **10**, 684–696 (2010).
 189. Dzenis, Y. Material science. Spinning continuous fibers for nanotechnology. *Science* **304**, 1917–1919 (2004).
 190. Sbirrazzuoli, N., Mititelu-Mija, A., Vincent, L. & Alzina, C. Isoconversional kinetic analysis of stoichiometric and off-stoichiometric epoxy-amine cures. *Thermochim. Acta* **447**, 167–177 (2006).
 191. Hirsch, A. Functionalization of single-walled carbonnanotubes. *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 1853–1859 (2002).
 192. Zhong, W. & Claverie, J. P. Probing the carbon nanotube-surfactant interaction for the preparation of composites. *Carbon N. Y.* **51**, 72–84 (2013).
 193. Nguendia, J. Z. *et al.* Supramolecular complexes of multivalent cholesterol-containing polymers to solubilize carbon nanotubes in apolar organic solvents. *Chem. Asian J.* **9**, 1356–64 (2014).
 194. Bauhofer, W. & Kovacs, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **69**, 1486–1498 (2009).
 195. Ge, J. & Yin, Y. Responsive photonic crystals. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50**, 1492–522 (2011).
 196. Jiang, P. & McFarland, M. J. Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13778–86 (2004).
 197. Roberts, J. D., Trumbull, E. R., Bennett, W. & Armstrong, R. The Reaction of Norbornylene with N-Bromosuccinimide. Nortricyclene and its Derivatives 1,2. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3116–3124 (1950).

198. Antonović, D. G., Nikolić, A. D. & Petrović, S. D. Synthesis and spectroscopic study of some new rigid N-bicyclo substituted 2-phenylacetamides. *J. Mol. Struct.* **174**, 255–258 (1988).
199. Kim, S. Y. *et al.* Retardation film, a method for preparing retardation film and polarizer comprising the retardation film. (2010). at <<http://www.google.com/patents/US20100068419>>
200. Dolman, S. J. *et al.* Supported Chiral Mo-Based Complexes as Efficient Catalysts for Enantioselective Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10945–10953 (2004).
201. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision A.02. *Gaussian 09, Revis. A.02* (2009).
202. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
203. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).